D 5

DARSTELLUNG UND STRUKTUR EINIGER TERNÄRER VERBINDUNGEN VON CADMIUMHALOGENIDEN MIT PHOSPHOR, ARSEN UND ANTIMON

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich - Wilhelms - Universität
zu Bonn

vorgelegt von
Dipl. - Chem. SYED ISHTIAQ ALI
aus Karachi/Pakistan

Bonn 1976

DARSTELLUNG UND STRUKTUR EINIGER TERNÄRER VERBINDUNGEN VON CADMIUMHALOGENIDEN MIT PHOSPHOR, ARSEN UND ANTIMON

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich - Wilhelms - Universität
zu Bonn

vorgelegt von
Dipl. - Chem. SYED ISHTIAQ ALI
aus Karachi/Pakistan

Bonn 1976

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bonn

1. Referent : Professor Dr. H. Puff
2. Referent : Professor Dr. R. Appel

Tag der mündlichen Prüfung : 27. Oktober 1976

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41523714_0053

Inhaltsverzeichnis

Seite

1. Einleitung 7
2. Präparate 8
   2.1. Verbindungen im Atomverhältnis 2 : 3 : 1
   (Cd_2P_3Br, Cd_2P_3J, Cd_2As_3Br, Cd_2As_3J) 8
   2.1.1. Darstellung 8
   2.1.2. Physikalische und chemische Eigenschaften 14
   2.1.3. Mischphasen 15
   2.2. Verbindungen im Atomverhältnis 4 : 2 : 3
   ($Cd_4P_2J_3$, $Cd_4As_2J_3$, $Cd_4Sb_2J_3$, $Cd_4Sb_2Br_3$) 16
   2.2.1. Darstellung 16
   2.2.2. Physikalische und chemische Eigenschaften 22
   2.3. Versuche zur Darstellung weiterer Verbindungen in den untersuchten Systemen 23
   2.4. Ausgangssubstanzen 24

3. Analysen 25
   3.1. Aufschluß 25
   3.1.1. Cadmiumbestimmung 27
   3.1.2. Arsenbestimmung 27
   3.1.3. Phosphorbestimmung 27
   3.1.4. Antimonbestimmung 28
   3.1.5. Halogenbestimmung 28
   3.1.6. Ergebnisse 29

4. Röntgenographische Untersuchungen 31
   4.1. Verbindungen im Atomverhältnis 2 : 3 : 1 31
   4.1.1. Elementarzellen 31

Seite

4.1.2. Strukturbestimmungen von Cd_2P_3J und Cd_2As_3J 51

4.2. Verbindungen im Atomverhältnis 4 : 2 : 3 67

4.2.1. Elementarzellen 67

4.2.2. Strukturbestimmung von $Cd_4As_2J_3$ 75

5. Zusammenfassung 85

6. Literatur 87

1. Einleitung

Ternäre Verbindungen im System Hg/Z/Hal. und Cd/Z/Hal. (Z = P, As, Sb, Bi; Hal. = Cl, Br, J) wurden in den letzten Jahren von H. Puff und Mitarbeitern dargestellt und untersucht. Besonderes Interesse fanden dabei Verbindungen des Typs ABC, A_2BC_2, A_2B_3C, A_3BC_3 und $A_4B_2C_3$.

Verbindungen in der stöchiometrischen Zusammensetzung $A_4B_2C_3$ und A_2B_3C fanden, vor allem wegen ihrer Halbleitereigenschaften, das Interesse auch anderer Autoren (Suchow, L., Stemple, N.R., 1963; Donohue, P.C., 1972, 1973).

Aufgabe dieser Arbeit war es, neue Verbindungen in den angeführten Systemen darzustellen, die Darstellungsverfahren bereits bekannter Verbindungen zu verbessern und die Kristallstruktur einiger wichtiger Vertreter zu bestimmen.

2. Präparate

2.1. Verbindungen im Atomverhältnis 2 : 3 : 1

(Cd_2P_3Br, Cd_2P_3J, Cd_2As_3Br, Cd_2As_3J)

Quecksilber-Verbindungen dieses Typs wurden bereits von Grönke (1967), Donohue (1972) und Skrabs (1968) beschrieben. Die Verbindungen ließen sich durch Erhitzen von Quecksilber(I)halogenid mit Phosphor bzw. Arsen darstellen. Im Verlauf dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß analoge Cadmium-Verbindungen ebenfalls existieren.

2.1.1. Darstellung

Da Cadmium(I)halogenide in festem Zustand nicht existieren, konnte eine Darstellungsweise wie bei den analogen Quecksilber-Verbindungen nicht durchgeführt werden. Vielmehr wurden Cadmium(II)halogenide und metallisches Cadmium verwendet. Nach ATEN (1910) sowie nach Hevesy und Löwenstein (1930) löst sich Cadmium in der Schmelze seiner Halogenide unter Bildung von Cadmium(I)halogenid.
Die Umsetzung erfolgte im abgeschmolzenen Supremax-Bömbchen gemäß folgender Gleichungen

$$CdBr_2 + 3\ Cd + 6\ P \longrightarrow 2\ Cd_2P_3Br$$

Orientierende Versuche führten jedoch zum Ergebnis, daß ein Überschuß an Cadmiumhalogenid eingesetzt werden muß.

$$n\ CdBr_2 + 3\ Cd + 6\ P \longrightarrow 2\ Cd_2P_3Br + (n-1)\ CdBr_2$$

Die folgende Arbeitsvorschrift führt zu optimalen Präparaten:
Cadmium, Phosphor bzw. Arsen und Cadmiumhalogenid werden (gemäß Gleichung

auf Seite 8 mit n = 10) im Molverhältnis 1 : 2 : 3,3 gut verrieben und unter Vakuum in ein Röhrchen eingeschmolzen. Bei einer Gesamteinwaage von etwa 3 g ist ein Röhrchen von 8,5 mm Außendurchmesser und etwa 15 cm Länge zweckmäßig.

In einem Röhrenofen bringt man das Röhrchen im Verlaufe von 24 Stunden auf die Endtemperatur und hält diese Temperatur etwa 3-4 Tage lang konstant. Längere Temperzeiten bringen keine Verbesserung der Präparate.

Dann läßt man langsam auf Zimmertemperatur abkühlen. Das Reaktionsprodukt wird zerkleinert und zum Entfernen des Überschusses an Cadmiumhalogenid mit Wasser behandelt. Danach wird mit Methanol gewaschen und bei 100°C getrocknet.

Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die ermittelten optimalen Reaktionsbedingungen (Temperatur, Temperzeit).

Tabelle 1

Präparat	Temperatur °C	Temperzeit (Tage)
Cd_2P_3Br	530	3
Cd_2P_3J	420	4
Cd_2As_3Br	470	3
Cd_2As_3J	420	3

Die Tabellen 2 bis 5 enthalten die wichtigsten Reihenversuche zur Ermittlung dieser Bedingungen.

Tabelle 2

Darstellung von Cd_2P_3Br

Nr.	Mol $CdBr_2$ (n)	Temp. °C	Zeit (Tage)	Diffraktogramm	Aussehen unter dem Mikroskop
1	1	600	1	Unidentifizierbare Peaks	Nicht umgesetztes Cadmium und verschiedene Phasen
2	2	530	1	Linien von $Cd_4P_2Br_3$ und Fremdlinien	rote Mischphase
3	$\geqslant$ 10	530	1	Linien von Cd_2P_3Br	rotes Cd_2P_3Br, bildet sich in mikrokrist. Form in der kälteren Zone des Röhrchens ab.
4	$\geqslant$ 10	520-530	3	wie 3	wie 3 + einige Kristalle (rote Säulen, gut ausgebildet, Länge bis 0,4 mm, Durchmesser 0,12 mm).
5	$\geqslant$ 10	520-530	5	wie 3	wie 4

Tabelle 3

Darstellung von Cd_2P_3J

Nr.	Mol CdJ_2 (n)	Temp. °C	Zeit (Tage)	Diffraktogramm	Aussehen unter dem Mikroskop
1	1	450	1	Unidentifizierbare Peaks	Nicht umgesetztes Cadmium + verschiedene Phasen
2	1	550	1	Linien von $Cd_4P_2J_3$ + Fremdlinien	Orangefarbene Kristalle ($Cd_4P_2J_3$) + grünlich gefärbte Schmelze.
3	1,5	450	1	wie 2	Kristalle von $Cd_4P_2J_3$ + einige rote Kristalle (< 0,01 mm)
4	1,5	500	1	wie 2	wie 3
5	2	450	1	Linien von Cd_2P_3J + $Cd_4P_2J_3$	Gemisch aus Kristallen von Cd_2P_3J und $Cd_4P_2J_3$
6	6	420	2	Linien von Cd_2P_3J	rote Kristalle von Cd_2P_3J (Säulen); sehr stark verzwillingt.
7	$\geqslant$ 10	420	4	wie 6	rote Säulen von Cd_2P_3J; gut ausgebildet, Länge bis 0,5 mm, Durchmesser bis 0,15 mm.
8	$\geqslant$ 10	420	7	wie 6	wie 7

Tabelle 4

Darstellung von Cd_2As_3Br

Nr.	Mol $CdBr_2$ (n)	Temp. °C	Zeit (Tage)	Diffraktogramm	Aussehen unter dem Mikroskop
1	1	600	1	Unidentifizierbare Peaks	Ausgangssubstanzen (zusammengeschmolzen)
2	1	600	3	wie 1	wie 1
3	1,5	600	1	wie 1	wie 1
4	1,5	550	1	Linien von $Cd_4As_2Br_3$	einheitlich rot; keine Einkristalle
5	2,0	550	2	wie 4	wie 4
6	2,0	500	2	wie 4	wie 4
7	4,0	500	3	wie 4	wie 4
8	≥ 10	500	3	wie 4	wie 4
9	≥ 10	500 (bei 300;	1 3)	Linien von $Cd_4As_2Br_3$ + Fremdlinien	rote Verbindung + kleine schwarze Kristalle
10	≥ 10	470 (bei 300;	3 3)	Linien von Cd_2As_3Br	schwarze, gut ausgebildete Kristalle, bis zu 0,5 mm lang.
11	≥ 10	wie 10	7	wie 10	wie 10

Tabelle 5

Darstellung von Cd_2As_3J

Nr.	Mol CdJ_2 (n)	Temp. °C	Zeit (Tage)	Diffraktogramm	Aussehen unter dem Mikroskop
1	1	500	1	Linien von $Cd_4As_2J_3$	rote Masse, keine Einkristalle
2	1,5	420	1	Unidentifizierbare Peaks	mehrphasig
3	2	420	1	Linien von $Cd_4As_2J_3$ + Fremdlinien	uneinheitlich, kleine schwarze Kristalle sichtbar.
4	6	420	1	Linien von Cd_2As_3J	schwarze Kristalle, schlecht gewachsen
5	$\geqslant$ 10	420	3	wie 4	schwarze, z.T. gut ausgebildete Kristalle bis zu 0,35 mm lang.
6	$\geqslant$ 10	420	7	wie 4	wie 5

Tabelle 6

2.1.2. Physikalische und chemische Eigenschaften

	Cd_2P_3Br	Cd_2P_3J	Cd_2As_3Br	Cd_2As_3J
Farbe	rotes Pulver; rubinrote, durchscheinende Kristalle	schwarzglänzendes Pulver; unter dem Mikroskop rubinrot durchscheinende Kristalle	schwarzglänzendes Pulver; schwarze Kristalle, nicht durchscheinend	schwarzglänzendes Pulver; schwarze Kristalle, nicht durchscheinend
Dichte	-	5,25	5,72	6,07
Bandabstand (Grenzwellenlänge, berechnet aus der typischen Farbkurve)	-	1,70 eV (700 nm)	1,43 eV (860 nm)	1,39 (880 nm)
Verhalten gegen Luftfeuchtigkeit, Wasser, Laugen und nichtoxydierende Säuren	beständig	beständig	beständig	beständig
Verhalten gegen oxydierende Säuren	löst sich unter Zersetzung	löst sich unter Zersetzung	löst sich unter Zersetzung	löst sich unter Zersetzung

2.1.3. Mischphasen

Da Cd_2P_3Br und Cd_2As_3Br sowie auch Cd_2P_3J und Cd_2As_3J isotyp sind (s.S. 33), wurden Versuche zur Darstellung einer Mischungsreihe vorgenommen. Die Präparate wurden gemäß Vorschrift auf S.8 dargestellt; es wurden jedoch Gemische aus Phosphor und Arsen in verschiedenen Atomverhältnissen anstelle der reinen Elemente eingesetzt. Überraschenderweise entstanden nur bei einem Verhältnis zu P : As wie 1 : 1 einheitliche Präparate, die aus sehr gut ausgebildeten schwarzen Einkristallen bestanden.

Die Indizierung des Diffraktogramms ergab monoklinen Gitterkonstanten, die zwischen denen der beiden Grenzphasen lagen (s.S.33).

Bei anderen Zusammensetzungen, etwa 0,25 : 0,75 oder 0,75 : 0,25, waren einheitliche Präparate nicht zu erzielen. Die Diffraktogramme waren wesentlich linienreicher.

Die Analyse der einheitlichen Mischphase führte wegen der gegenseitigen Störung von Phosphor und Arsen nur zu unbefriedigenden Ergebnissen. Daher kann lediglich vermutet werden, daß es sich bei der Phase um eine echte Verbindung $Cd_2(P_{0,5}, As_{0,5})_3Br$ bzw. $Cd_2(P_{0,5}, As_{0,5})_3J$ handelt.

2.2. Verbindungen im Atomverhältnis 4 : 2 : 3

($Cd_4P_2J_3$, $Cd_4As_2J_3$, $Cd_4Sb_2J_3$, $Cd_4Sb_2Br_3$)

Die Verbindungen $Cd_4(P,As)_2(Cl,Br,J)_3$ und $Cd_4Sb_2J_3$ sowie analoge Quecksilber-Verbindungen wurden bereits in Arbeiten von Skrabs (1968), Gotta (1964), Suchow (1963) und Nathan (1971) beschrieben. Die Autoren erhielten die Verbindungen jedoch nicht in Form genügend gut ausgebildeter, für die Kristallstrukturbestimmung geeigneter Kristalle. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit systematische Versuche durchgeführt mit dem Ziel, optimale Bedingungen für die Bildung gut gewachsener Kristalle zu ermitteln. Dagegen konnte die Verbindung $Cd_4Sb_2Br_3$ erstmals im Rahmen dieser Arbeit dargestellt werden.

2.2.1. Darstellung

Die Verbindungen wurden aus Cadmiumhalogenid, metallischem Cadmium und elementarem Phosphor (bzw. Arsen oder Antimon) dargestellt gemäß

$$3\ CdJ_2 + 5\ Cd + 4\ P \longrightarrow 2\ Cd_4P_2J_3$$

Diese Methode weicht von der in den Arbeiten von Suchow (1963), Gotta (1964), Nathan (1971) und Skrabs (1968) beschriebenen Arbeiten ab, da als Ausgangssubstanzen nicht die Verbindungen aus Cadmium und Phosphor (bzw. Arsen und Antimon), sondern die Elemente direkt verwendet wurden.
Die Ausgangssubstanzen wurden miteinander verrieben und im evakuierten Supremax-Glasröhrchen im Röhrenofen erhitzt. Hierbei war es wichtig, daß die Proben sehr langsam (innerhalb von 24 Stunden) auf die Endtemperatur gebracht wurden. Bei schnellerem Erhitzen schmolz das Cadmiummetall zu Kügelchen zusammen und reagierte nicht mehr. Es wird angenommen, daß Cadmium mit den Elementen der 5. Gruppe unter Bildung der binären Verbindungen reagieren muß, ehe Umsetzung mit dem Halogenid stattfindet.
In Übereinstimmung mit den früheren Arbeiten ergab sich, daß zur Erzielung guter Präparate auf einen Überschuß an Cadmiumhalogenid nicht verzichtet werden

kann. Das nicht umgesetzte Halogenid ließ sich mit Wasser aus den Präparaten herauslösen.

Die Tabellen 8 bis 11 (S.18 ff) enthalten eine Übersicht über die Reihenversuche.

Die optimalen Bedingungen für die Darstellung der Verbindungen sind in Tabelle 7 zusammengefaßt.

Tabelle 7

Verbindung	Temperatur °C, Zeit (Tage)	
	Pulverpräparat	Einkristalle
$Cd_4P_2J_3$	480 (2)	540-550 (3)
$Cd_4As_2J_3$	480 (3)	500 (3)
$Cd_4Sb_2J_3$	460 (1)	-
$Cd_4Sb_2Br_3$	460 (3)	450 (5)

Die bei $Cd_4P_2J_3$, $Cd_4As_2J_3$ und $Cd_4Sb_2Br_3$ erhaltenen Kristalle waren für eine Strukturbestimmung geeignet. Die bei $Cd_4Sb_2J_3$ beobachteten Kristalle waren jedoch zu diesem Zweck viel zu klein.

Tabelle 8

Darstellung von $Cd_4P_2J_3$

Nr.	Überschuß an CdJ_2 (%)	Temp. °C	Zeit	Diffraktogramm	Aussehen unter dem Mikroskop
1	0	550	12 h	Stärkste Reflexe von $Cd_4P_2J_3$ waren neben Fremdlinien zu erkennen.	Orangefarbenes Präparat + nicht umgesetztes Cadmium. Keine Kristalle erkennbar
2	0	600	12 h	wie 1	wie 1
3	10	500	16 h	Reflexe von $Cd_4P_2J_3$ + einige Fremdlinien	wie 1
4	20	450	1 Tag	wie 3	wie 1
5	50	480	2 Tage	Reflexe von $Cd_4P_2J_3$ ohne Fremdlinien	Einwandfrei kristalline Verbindung, Kristalle jedoch noch $<$ 0,03 mm
6	50	540-550	3 Tage	wie 5	Kompakte orangefarbene Kristalle, bei denen die Flächen (001) und (111) ausgebildet waren. Größe: bis 0,32 mm
7	50	540-550	5 Tage	wie 5	wie 6

Tabelle 9

Darstellung von $Cd_4As_2J_3$

Nr.	Überschuß an CdJ_2 (%)	Temp. °C	Zeit (Tage)	Diffraktogramm	Aussehen unter dem Mikroskop
1	0	450	1	Stärkste Peaks von $Cd_4As_2J_3$ neben Fremdlinien	Nicht umgesetztes Cadmium + rote Masse, keine Einkristalle
2	0	500	1	wie 1	wie 1
3	20	480	2	Linien von $Cd_4As_2J_3$ ohne Fremdlinien	rote Verbindung + Spuren von nicht umgesetztem Cadmium
4	50	480	3	wie 3	Einheitliche Verbindung, keine Einkristalle sichtbar
5	50	500-510	3	wie 3	sehr gut ausgebildete rote Kristalle. Mischfarm aus (100) und (111) bis 0,5 mm lang neben Säulen (Länge bis 2,5 mm; jedoch stark verzwillingt)
6	50	510	5	wie 3	wie 5

Tabelle 10

Darstellung von $Cd_4Sb_2J_3$

Nr.	Überschuß an CdJ_2 (%)	Temp. °C	Zeit (Tage)	Diffraktogramm	Aussehen unter dem Mikroskop
1	50	460	1	Linien von $Cd_4Sb_2J_3$, keine Fremdlinien	Einheitliches rotes Pulver, keine Einkristalle
2	50	420	3	wie 1	wie 1
3	50	430	5	wie 1	wie 1
4	50	420	10	Linien von $Cd_4Sb_2J_3$ + Fremdlinien	rotes Pulver + kleine schwarzglänzende Kristalle.
5	50	420	15	Linienfolge von Antimon ohne Fremdlinien	Kristalle von metallischem Antimon
6	50	420	20	wie 5	wie 5
7	100	420	20	wie 5	wie 5

Tabelle 11

Darstellung von $Cd_4Sb_2Br_3$

Nr.	Überschuß an $CdBr_2$ (%)	Temp. °C	Zeit (Tage)	Diffraktogramm	Aussehen unter dem Mikroskop
1	0	400	1	-	Keine Umsetzung der Ausgangssubstanzen
2	0	400	2-3	-	wie 1
3	0	420	1	Unidentifizierbare Peaks	Mischphase + nicht umgesetztes Cadmium
4	0	450	1	wie 3	Bildung einer roten Verbindung; mehrphasig
5	0	450-460	3	wie 3	wie 4
6	50	wie 5	6	wie 3	wie 4
7	100	440	1	wie 3	wie 4
8	100	460	3	Linien von $Cd_4Sb_2Br_3$	rubinrote Kristalle, schlecht gewachsen
9	100	460-480	3	-	Oberhalb 460° beginnt bereits die Zersetzung des Cd_4Sb_2Br
10	200	450	5	wie 8	rubinrote Verbindung, z.T. gut ausgebildete Kristalle mit Oktaederflächen
11	200	450	7	wie 8	wie 10

Tabelle 12

2.2.2. Physikalische und chemische Eigenschaften

	$Cd_4P_2J_3$	$Cd_4As_2J_3$	$Cd_4Sb_2J_3$	$Cd_4Sb_2Br_3$
Abmessungen und Form der Einkristalle	Mischform aus Würfel und Oktaeder bis 0,35 mm	Mischform aus Würfel und Oktaeder bis 0,5 mm	Kristalle kleiner als 0,01 mm	Mischform aus Würfel und Oktaeder bis 0,2 mm
Farbe	orangefarbenes Pulver; durchscheinende Kristalle	rotes Pulver; rubinrot durchscheinende Kristalle	weinrotes Pulver	rotes Pulver; rubinrot durchscheinende Kristalle
Bandabstand (eV)	2,17	1,89	1,76	1,84
Verhalten bei Luftfeuchtigkeit, Wasser	beständig	beständig	beständig	beständig
Verhalten bei oxydierenden Säuren	Zersetzung	Zersetzung	Zersetzung	Zersetzung

2.3. Versuche zur Darstellung weiterer Verbindungen in den untersuchten Systemen.

Im Verlauf dieser Arbeit wurden Versuche angestellt mit dem Ziel, weitere analoge Verbindungen (etwa Cd_2As_3Cl, Cd_2Sb_3Br, Cd_2Sb_3J, Cd_2Bi_3Br und Cd_2Bi_3J) zu erhalten. In zahlreichen Ansätzen wurden die eingesetzten Substanzen unter Variation der eingesetzten Mengen zwischen 400 und 500°C 1-6 Tage lang getempert. Die Diffraktogramme zeigten stets unidentifizierbare Peaks, z. T. auch von nicht umgesetzten Ausgangssubstanzen. Bei vielen Versuchen schmolz metallisches Wismut in der kälteren Zone des Röhrchens zu Kügelchen zusammen.

Eine Reaktion der Ausgangssubstanzen zu definierten Produkten wurde nicht festgestellt.

2.4. Ausgangssubstanzen

Zur Darstellung der Präparate dienten folgende Substanzen:

ANTIMON	99,999% der Firma Fluka AG.
ARSEN	(a) p.a. der Firma E. Merck, Darmstadt. (b) 99,999% amorph der Firma Koch-Light Laboratories Ltd. England.
CADMIUM	99,97% der Firma Schuchardt, München.

CADMIUMSALZE

$CdBr_2$	Zur Gewinnung von wasserfreiem Cadmiumbromid wurde das $CdBr_2 \cdot 4\ H_2O$ der Firma E. Merck nach der Vorschrift in "Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie" (1959) 40 Stunden auf 200°C erhitzt. Das Präparat wurde stets im Exsikkator über konz. H_2SO_4 bei Raumtemperatur aufbewahrt. Eine Diffraktometeraufnahme des Präparates zeigte ausschließlich Reflexe von wasserfreiem Cadmiumbromid.
$CdCl_2$	99,5% der Firma Hopkin and Williams Ltd. England
CdJ_2	(a) Analar der Firma Hopkin and Williams Ltd. England (b) 99,5% der Firma Riedel-de-Haën.
PHOSPHOR	Roter Phosphor der Firma E. Merck wurde nach der Vorschrift im "Handbuch der präparativen anorganischen Chemie", Brauer (1962) durch Waschen mit Natronlauge und Wasser gereinigt und über Phosphorpentoxid getrocknet.
WISMUT	99,999% der Firma Koch-Light Laboratories Ltd. England.

3. Analysen

3.1. Aufschluß

Die dargestellten Verbindungen enthalten Cadmium, Phosphor, Arsen, Antimon, Brom und Jod.

Die Verbindungen $Cd_2As_3(Br,J)$ und Cd_2P_3J ließen sich durch Behandeln mit halbkonzentrierter Salpetersäure aufschließen.

Es erwies sich dabei jedoch als notwendig, die Reaktionsgeschwindigkeit durch Kühlung herabzusetzen. Außerdem mußten Analysenfehler durch Entweichen des bei der Zersetzung gebildeten elementaren Jods vermieden werden. Der Aufschluß wurde daher in der in Abb.1 (S.26) dargestellten Apparatur durchgeführt.

Die eingewogene Substanzmenge S (200-400 mg) wurde zu Beginn mit 2-3 ml Wasser überschichtet. Dann wurden unter Kühlung des Aufschlußgefäßes mit Eis-Kochsalz-Mischung 3-5 ml konzentrierte Salpetersäure durch den Tropftrichter langsam zugegeben. Bei stärkerer Kühlung verlief der Aufschluß unvollständig.

Nach etwa achtstündigem Stehen war die Substanz unter Abscheidung von elementarem Jod völlig zersetzt. Auch im seitlich angesetzten Rohr R, dessen U-förmig gebogener Teil durch Methanol/Trockeneis gekühlt wurde, schied sich stets eine geringe Menge Jod ab (bei Bromverbindungen eine dunkelbraune Lösung), das aus dem Hauptreaktionsraum heraussublimiert war.

Nun wurden unter Beibehaltung der Kühlung etwa 20 ml einer gesättigten Lösung von Natriumsulfit eingefüllt. Das elementare Jod wurde zu Jodid reduziert. Durch Nachspülen mit Wasser gelangten die letzten Spuren wieder in das Reaktionsgefäß zurück. Die nun klare und farblose Lösung wurde in einen Meßkolben gebracht und auf 250 ml aufgefüllt.

Diese Lösung enthielt Cadmium als Cd^{2+}, Phosphor als Phosphat, Brom als Br^- und Jod als J^-. Beim Arsen mußte damit gerechnet werden, daß sowohl AsO_3^{3-} als auch AsO_4^{3-} vorlag. Aus aliquoten Teilen dieser Lösung wurden die einzelnen Ionen bestimmt.

Für die Verbindung $Cd_4Sb_2Br_3$ wurde die Substanz zur Bestimmung von Cadmium mit halbkonzentrierter Salpetersäure zersetzt; die Bildung unlöslicher Antimonsäuren stören die Cadmiumbestimmung nicht. Für die Bestimmung von Antimon

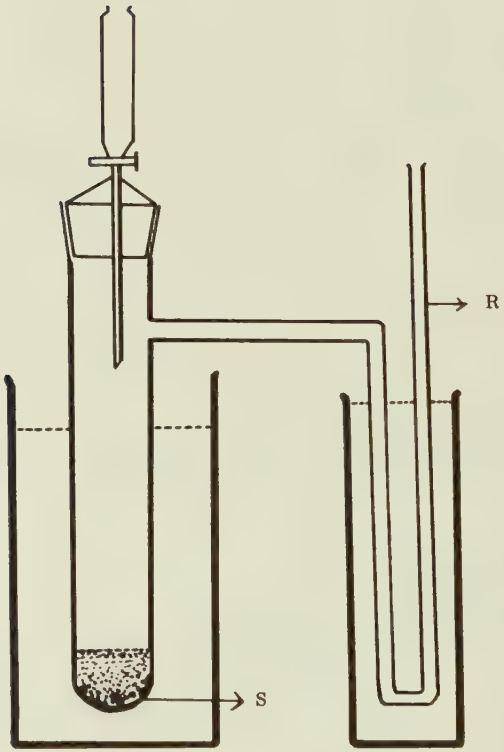


Abb. 1 : Apparatur zum Aufschließen der Analysensubstanzen

und Brom wurde in heißer konz. H_2SO_4 unter Rückfluß gelöst. Diese Lösung wurde in einem Meßkolben gebracht und auf 250 ml aufgefüllt.

3.1.1. Cadmiumbestimmung

Die Cadmiumbestimmung wurde in Anlehnung an die von der Firma E. Merck (1961) herausgegebene Vorschrift durch Titration mit Titriplex III durchgeführt.

Hierzu wurden 25 ml der Analysenlösung mit konzentrierter Natronlauge auf pH 5 gebracht. Nach Zugabe einer Indikator-Puffertablette wurde mit 2 ml konz. Ammoniak versetzt und mit 0,01 m EDTA-Lösung auf den Farbumschlag von rosa nach grün titriert.

1 ml 0,01 m Titriplex III entspricht 1,1241 mg Cd.

3.1.2. Arsenbestimmung

25 ml der Analysenlösung wurden mit 500 mg festem Natriumsulfit versetzt. Danach lag das Arsen quantitativ als AsO_3^{3-} vor (Jander, 1965). Zum Entfernen des Überschusses an schwefliger Säure wurde etwa 15 Minuten lang ein kräftiger CO_2-Strom durch die Lösung eingeleitet. Nach Zugabe von 15 ml konz. Salzsäure wurde auf 70°C erwärmt und mit 0,01 m Kaliumbromat-Lösung titriert. Als Indikator wurden einige Tropfen Methylrot zugesetzt. Bei Erreichen des Äquivalenzpunktes trat Entfärbung ein.

1 ml 0,01 m Kaliumbromat entspricht 0,3746 mg Arsen.

3.1.3. Phosphorbestimmung

Die Analysenlösung (50 ml) wurde zur Entfernung der Hauptmenge an Salpetersäure fast bis zur Trockne eingedampft und mit 30 ml Wasser aufgenommen. Zur Entfernung des Cadmiums, das die alkalimetrische Bestimmung der Phosphorsäure

stört, wurde die Lösung nun durch einen Kationenaustauscher (stark saurer, Firma E. Merck) gegeben. Diese Lösung wurde mit einigen Millilitern verdünnter Natronlauge auf pH 3 gebracht. Anschließend wurde mit 0,1 n Natronlauge titriert. Die im Verlaufe der Titration auftretende pH-Änderung wurde mit einer Glaselektrode gemessen und gegen den Verbrauch an Natronlauge aufgetragen.

Die Titrationskurve zeigt zwei Wendepunkte. Bei Erreichen des ersten Wendepunktes, der bei pH 4,4 liegt, ist HJ in NaJ und H_3PO_4 in $H_2PO_4^-$ überführt. Die zwischen dem 1. und 2. Wendepunkt verbrauchte Menge NaOH dient somit zur Neutralisation des 2. Protons der Phosphorsäure.
1 ml 0,1 n NaOH entspricht 3,097 mg Phosphor.

3.1.4. Antimonbestimmung

Zur Antimonbestimmung aus dem Schwefelsäureaufschluß wurde das Schwefeldioxid wie bei der Arsenbestimmung entfernt. Nach Zugabe von 15 ml konz. Salzsäure wurde mit 0,01 m Kaliumbromatlösung titriert.
1 ml 0,01 m Kaliumbromat entspricht 0,6088 mg Antimon.

3.1.5. Halogenbestimmung

Das Halogen (Brom bzw. Jod) wurde durch Fällung der Halogenidionen mit Ag^+ bestimmt. Der Endpunkt ließ sich durch Messen des an einem in die Lösung getauchten Silberstabs auftretenden Potentials Ag/Ag^+ feststellen. Als Vergleichselektrode diente eine gesättigte Kalomelelektrode. Zur Bestimmung wurden 25 ml der Analysenlösung mit Methanol auf 100 ml verdünnt. Aus einer Kolbenbürette wurde 0,01 n $AgNO_3$-Lösung langsam zugegeben.
Das Potential wurde von einem schreibenden Röhrenvoltmeter (Potentiograph der Firma Metrohm) registriert. Der Vorschub des Bürettenkolbens war mit dem Papiervorschub des Meßgerätes mechanisch gekoppelt. Daher ließ sich der Verbrauch an Silbernitrat aus der aufgenommenen Kurve durch Aufsuchen des Wendepunktes direkt ablesen.

3.1.6. Ergebnisse

Die Analysen wurden mit großen gesiebten und ausgelesenen Kristallen durchgeführt. Analysiert wurden jeweils zwei verschiedene Präparate.

Cd_2P_3J :

	gefunden		berechnet für
	I.	II	Cd_2P_3J
Cadmium	50.78%	50.38%	50.56%
Phosphor	20.67%	20.60%	20.90%
Jod	28.44%	28.65%	28.54%
Summe	99.89%	99.63%	100.00%

Cd_2As_3J :

	gefunden		berechnet für
	I	II	Cd_2As_3J
Cadmium	39.36%	39.08%	39.00%
Arsen	38.70%	38.48%	38.99%
Jod	22.08%	21.88%	22.01%
Summe	100.14%	99.44%	100.00%

Cd_2As_3Br :

	gefunden		berechnet für
	I	II	Cd_2As_3Br
Cadmium	42.39%	42.41%	42.458%
Arsen	42.40%	42.63%	42.451%
Brom	14.94%	15.16%	15.091%
Summe	99.73%	100.20%	100.00 %

$Cd_4Sb_2Br_3$:

	gefunden		berechnet für
	I	II	$Cd_4Sb_2Br_3$
Cadmium	48.40%	48.50%	48.20%
Antimon	26.38%	26.34%	26.10%
Brom	25.58%	25.52%	25.70%
Summe	100.36%	100.36%	100.00%

4. Röntgenographische Untersuchungen

4.1. Verbindungen im Atomverhältnis 2 : 3 : 1

Die Pulverdiffraktogramme der Verbindungen Cd_2P_3J, Cd_2As_3J und Cd_2As_3Br sowie der Mischphasen $Cd_2(P_{0.5}, As_{0.5})_3J$ und $Cd_2(P_{0.5}, As_{0.5})_3Br$ ließen sich monoklin indizieren. Die Gitterkonstanten weichen nur geringfügig von denen der entsprechend zusammengesetzten Quecksilber-Verbindungen (Skrabs 1968) ab. Auch bei den Beugungsintensitäten sind Analogien festzustellen. Es konnte daher mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß Isotopie vorliegt.

4.1.1. Elementarzellen

Die Strukturen der isotypen Verbindungen Hg_2P_3Cl und Hg_2As_3Br wurden von Skrabs (1968) ermittelt, wobei R-Werte von 16 bzw. 17 Prozent auftraten. Diese relativ ungünstigen Werte sowie geringfügige Unstimmigkeiten im Diffraktogramm des Cd_2P_3J (einige Reflexe z.B. $11\bar{1}$, 021, 002, 112 und $13\bar{1}$ schienen aufgespalten zu sein, andere zeigten ein ungewöhnliches Reflexprofil) waren der Anlaß, mit Hilfe von Präzessions- und Guinier-Aufnahme zu untersuchen, ob wirklich monokline Symmetrie vorlag, oder ob mit einer geringfügigen triklinen Deformation der Elementarzelle gerechnet werden muß.
Zur Anfertigung der Präzessions-Aufnahme wurde ein nadelförmiger Kristall von Cd_2P_3J (Länge etwa 0,35 mm; Durchmesser 0,08 mm) ausgesucht. Mit Hilfe von Übersichtsaufnahmen mit weißer Röntgen-Strahlung (Kupferröhre) wurde dieser Kristall nach dem von Buerger (1964) beschriebenen Verfahren justiert. Dabei stellte sich heraus, daß die reziproke Achse $\vec{c}^*$, die mit der Nadelachse ungefähr übereinstimmte, senkrecht zum Primärstrahl verlief und waagerecht lag. Es konnten somit die $\vec{a}^*$-$\vec{c}^*$-Ebene und die $\vec{b}^*$-$\vec{c}^*$-Ebene des reziproken Gitters abgebildet werden. Die reziproken Winkel α^* und β^* ließen sich direkt ablesen. Es wurde gefunden

$$\alpha^* = 90,0^\circ \quad ; \quad \beta^* = 99,5^\circ$$

γ^* ergab sich aus der Differenz ΔD der Stellung des Einstellrades bei beiden Aufnahmen. ΔD konnte nur relativ ungenau bestimmt werden. Es ergab sich $\Delta D = \gamma^* = 90,2^o$.

Die aus den Präzessions-Aufnahmen ermittelten Winkel waren also innerhalb der Meßgenauigkeit mit der angenommenen monoklinen Symmetrie zu vereinbaren. Die Beugungsintensitäten lieferten ebenfalls keinen Hinweis auf erniedrigte Symmetrie.

Darüber hinaus wurden von fein gepulverter Substanz Guinier-Aufnahmen angefertigt. Sie sind den Diffraktogrammen hinsichtlich der Auflösung überlegen. Die Aufnahmen ergaben keine Anhaltspunkte für Abweichungen von der monoklinen Metrik der Elementarzelle. Insbesondere waren Aufspaltungen oder ungewöhnliche Linienprofile nicht zu beobachten.

Zumindest bei der Verbindung Cd_2P_3J kann daher eine monokline Indizierung der Pulveraufnahmen als gesichert gelten. Tabelle 14 (S. 34) gibt die Auswertung einer mit Bleinitrat geeichten Guinier-Aufnahme wieder.

Die Diffraktogramme der Verbindungen Cd_2As_3J, Cd_2As_3Br, $Cd_2(P_{0.5}, As_{0.5})_3J$, $Cd_2(P_{0.5}, As_{0.5})_3Br$ sind in den Tabellen 15, 16, 17 und 18 (S. 38 ff) zusammengefaßt.

In der folgenden Tabelle 13 sind die Gitterkonstanten aller bekannten Verbindungen des untersuchten Typs zusammengefaßt.

Tabelle 13

Verbindung	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β°	Volumen[Å]^3	Literatur
Hg_2P_3Cl	$7,83_0$	$8,84_8$	$7,59_0$	98,63	514,85	Skrabs (1968)
Hg_2As_3Cl	$7,96_0$	9,20	$8,12_0$	100,10	582,75	Skrabs (1968)
Hg_2As_3Br	$8,09_9$	$9,30_6$	$8,11_5$	99,33	597,96	Skrabs (1968)
Cd_2P_3Cl	$7,98_8$	$8,98_8$	7,55	100,91	531,62	Donohue (1972); Chaled (1975)
Cd_2P_3Br	8,08	9,08	7,53	100,3	541,40	Donohue (1972); diese Arbeit
Cd_2P_3J	8,26	9,30	7,51	99,5	568,84	Donohue (1972); diese Arbeit
Cd_2As_3Br	8,28	9,42	7,99	101,4	613,22	diese Arbeit
Cd_2As_3J	8,44	9,60	7,97	100,7	635,29	diese Arbeit
$Cd_2(P_{0.5},As_{0.5})_3Br$	8,17	9,21	7,73	100,8	571,52	diese Arbeit
$Cd_2(P_{0.5},As_{0.5})_3J$	8,40	9,52	7,80	100,3	612,89	diese Arbeit

TABELLE 14

GUINIERAUFNAHME DER VERBINDUNG Cd_2P_3J ($CuK_{\alpha 1}$)

NR.	2θ GEF.	INT*	H K L	$SIN^2\theta$ GEF.	$SIN^2\theta$ BER.
1.	14.40	12	1 1 0	.01571	.01579
2.	17.56	19	1 1 $\bar{1}$	.02330	.02333
3.	-	-	0 2 0	-	.02740
4.	-	-	1 1 1	-	.02989
5.	21.83	8	2 0 0	.03585	.03577
6.	22.53	3	0 2 1	.03816	.03822
7.	24.01	30	0 0 2	.04326	.04327
8.	-	-	1 1 $\bar{2}$	-	.05251
9.	29.12	8	2 2 0	.06320	.06317
10.	29.68	19	1 1 2	.06560	.06562
11.	-	-	2 0 $\bar{2}$	-	.06593
12.	30.10	100	2 2 $\bar{1}$	.06742	.06743
13.	30.83	19	1 3 0	.07065	.07060
			0 2 2		.07067
14.	32.47	4	1 3 $\bar{1}$	.07816	.07814
15.	33.01	66	2 2 1	.08071	.08054
16.	33.84	7	1 3 1	.08470	.08469
17.	34.40	11	3 1 0	.08744	.08733
18.	-	-	3 1 $\bar{1}$	-	.08832
19.	-	-	2 0 2	-	.09215
20.	-	-	2 2 $\bar{2}$	-	.09334
21.	37.47	5	1 1 $\bar{3}$	.10316	.10333
22.	-	-	1 3 $\bar{2}$	-	.10732

*AUS PULVERDIFFRAKTOGRAMMEN

TABELLE 14 FORTSETZUNG

NR.	2θ GEF.	INT.	H K L	$SIN^2\theta$ GEF.	$SIN^2\theta$ BER.
23.	38.43	28	3 1 1	.10832	.10822
24.	38.65		0 4 0	.10951	.10961
25.	38.90	1	3 1 $\bar{2}$	.11088	.11094
26.	-	-	2 2 2	-	.11956
27.	40.60	9	1 3 2	.12036	.12043
			0 4 1		.12043
28.	-	-	1 1 3	-	.12299
29.	-	-	0 2 3	-	.12477
30.	44.06	8	2 2 $\bar{3}$	.14069	.14087
31.	-	-	3 3 0	-	.14214
32.	44.48	33	4 0 0	.14325	.14308
			3 3 $\bar{1}$		.14312
33.	44.82		2 4 0	.14534	.14538
34.	-	-	2 4 $\bar{1}$	-	.14965
35.	-	-	3 1 2	-	.15027
36.	46.05	12	2 0 3	.15298	.15280
			0 4 2		.15289
37.	-	-	3 1 $\bar{3}$	-	.15520
38.	46.84	1	1 3 $\bar{3}$	.15798	.15813
39.	47.18	12	4 0 $\bar{2}$	.16015	.16013
40.	-	-	2 4 1	-	.16276
41.	-	-	3 3 1	-	.16279
42.	48.05	1	3 3 $\bar{2}$	.16576	.16575
43.	-	-	4 2 $\bar{1}$	-	.16819
44.	48.84	10	4 2 0	.17092	.17068

TABELLE 14 FORTSETZUNG

NR.	2θ GEF.	INT.	H K L	$SIN^2\theta$ GEF.	$SIN^2\theta$ BER.
45.	49.17	1	0 0 4	.17309	.17310
46.	-	-	2 4 2	-	.17555
47.	-	-	1 1 $\bar{4}$	-	.17578
48.	-	-	1 3 3	-	.17780
49.	50.20	18	2 2 3	.17995	.18020
			1 5 0		.18021
50.	-	-	2 0 $\bar{4}$	-	.18265
51.	51.34	10	4 2 $\bar{2}$	.18765	.18754
			1 5 $\bar{1}$		.18776
52.	-	-	1 5 1	-	.19431
53.	-	-	4 2 1	-	.19441
54.	-	-	0 2 4	-	.20050
55.	-	-	2 4 2	-	.20177
56.	53.41	1	1 1 4	.20196	.20200
57.	-	-	3 3 2	-	.20508
58.	-	-	0 4 3	-	.20698
59.	-	-	3 3 $\bar{3}$	-	.21001
60.	-	-	2 2 $\bar{4}$	-	.21005
61.	54.94	13	4 0 2	.21278	.21257
62.	-	-	3 1 3	-	.21420
63.	-	-	1 5 $\bar{2}$	-	.21693
64.	56.10	1	3 1 $\bar{4}$	.22113	.22110
65.	56.37	1	2 4 $\bar{3}$	.22309	.22309
66.	-	-	5 1 $\bar{1}$	-	.22484
67.	-	-	4 2 $\bar{3}$	-	.22852

TABELLE 14 FORTSETZUNG

NR.	2θ GEF.	INT.	H K L	$SIN^2\theta$ GEF.	$SIN^2\theta$ BER.
68.	-	-	1 5 2	-	.23004
69.	-	-	5 1 0	-	.23041
70.	57.41	15	1 3 $\bar{4}$	.23069	.23059
71.	-	-	2 0 4	-	.23509
72.	-	-	4 2 2	-	.23998
73.	-	-	5 1 $\bar{2}$	-	.24091
74.	-	-	0 6 0	-	.24663
75.	-	-	4 4 $\bar{1}$	-	.25040
76.	-	-	3 5 0	-	.25175
77.	60.35	60	4 4 0	.25265	.25269
			3 5 $\bar{1}$		.25274

TABELLE 15

PULVERDIFFRAKTOGRAMM DER VERBINDUNG Cd_2As_3J

NR.	2θ GEF.	INT.	H K L	$SIN^2\theta$ GEF.	$SIN^2\theta$ BER.
1.	14.10	32	1 1 0	.01506	.01506
2.	-	-	1 1 $\bar{1}$	-	.02134
3.	-	-	0 2 0	-	.02576
4.	-	-	1 1 1	-	.02815
5.	-	-	2 0 0	-	.03449
6.	-	-	0 2 1	-	.03545
7.	22.70	19	0 0 2	.03873	.03875
8.	-	-	1 1 $\bar{2}$	-	.04700
9.	-	-	2 0 $\bar{2}$	-	.05962
10.	-	-	2 2 0	-	.06025
11.	28.51	37	1 1 2	.06063	.06063
12.	29.11	100	2 2 $\bar{1}$	.06316	.06312
13.	29.43	31	0 2 2	.06452	.06451
14.	29.91	11	1 3 0	.06660	.06658
15.	-	-	1 3 $\bar{1}$	-	.07287
16.	32.17	56	2 2 1	.07676	.07675
17.	32.80	14	1 3 1	.07972	.07968
18.	-	-	3 1 $\bar{1}$	-	.08351
19.	33.71	31	3 1 0	.08407	.08404
20.	-	-	2 2 $\bar{2}$	-	.08538
21.	-	-	2 0 2	-	.08687
22.	35.33	5	1 1 $\bar{3}$	.09208	.09204
23.	36.60	1	1 3 $\bar{2}$	.09859	.09862
24.	-	-	3 1 $\bar{2}$	-	.10236

TABELLE 15 FORTSETZUNG

NR.	2θ GEF.	INT.	H K L	$SIN^2\theta$ GEF.	$SIN^2\theta$ BER.
25.	37.48	14	0 4 0	.10322	.10304
26.	-	-	3 1 1	-	.10395
27.	-	-	1 3 2	-	.11215
28.	39.20	5	1 1 3	.11253	.11248
			2 2 2		.11263
			0 4 1		.11273
29.	-	-	0 2 3	-	.11296
30.	41.80	4	2 2 3	.12726	.12701
31.	-	-	3 3 $\bar{1}$	-	.13504
32.	-	-	3 3 0	-	.13557
33.	-	-	2 4 0	-	.13754
34.	43.61	16	4 0 0	.13797	.13795
35.	-	-	2 4 $\bar{1}$	-	.14041
36.	-	-	3 1 $\bar{3}$	-	.14058
37.	44.23	12	0 4 2	.14173	.14180
38.	-	-	3 1 2	-	.14324
39.	44.55	7	1 3 $\bar{3}$	.14368	.14356
40.	45.50	11	4 0 $\bar{2}$	.14955	.14947
41.	46.20		3 3 $\bar{2}$	.15393	.15388
		55	2 4 1		.15404
42.	46.35		0 0 4	.15487	.15501
43.	-	-	3 3 1	-	.15548
44.	-	-	1 1 $\bar{4}$	-	.15645
45.	-	-	4 2 $\bar{1}$	-	.15979
46.	-	-	2 0 $\bar{4}$	-	.16225

TABELLE 15 FORTSETZUNG

NR.	2θ GEF.	INT.	H K L	$SIN^2\theta$ GEF.	$SIN^2\theta$ BER.
47.	-	-	2 4 $\bar{2}$	-	.16266
48.	47.73	20	4 2 0	.16369	.16373
49.	47.78		1 3 3	.16401	.16400
50.	48.38	14	2 2 3	.16781	.16789
51.	-	-	1 5 0	-	.16963
52.	-	-	4 2 $\bar{2}$	-	.17523
53.	49.62	16	1 5 $\bar{1}$	.17607	.17591
54.	-	-	0 2 4	-	.18078
55.	-	-	1 5 1	-	.18273
56.	-	-	1 1 4	-	.18370
57.	-	-	4 2 1	-	.18704
58.	-	-	2 2 $\bar{4}$	-	.18802
59.	-	-	2 4 2	-	.18982
60.	-	-	0 4 3	-	.19024
61.	-	-	3 3 $\bar{3}$	-	.19211
62.	-	-	3 3 2	-	.19476
63.	-	-	3 1 $\bar{4}$	-	.19818
64.	-	-	1 5 $\bar{2}$	-	.20157
65.	-	-	3 1 3	-	.20190
66.	53.73	18	4 0 2	.20420	.20397
			2 4 $\bar{3}$		.20429
67.	-	-	1 3 $\bar{4}$	-	.20798
68.	-	-	4 2 $\bar{3}$	-	.21004
69.	-	-	5 1 $\bar{1}$	-	.21467
70.	-	-	1 5 2	-	.21520

TABELLE 15 FORTSETZUNG

NR.	2θ GEF.	INT.	H K L	$SIN^2\theta$ GEF.	$SIN^2\theta$ BER.
71.	-	-	2 0 4	-	.21676
72.	56.22	1	5 1 0	.22200	.22201
73.	-	-	5 1 $\bar{2}$	-	.22670
74.	-	-	4 2 2	-	.22973
75.	-	-	0 6 0	-	.23185
76.	-	-	1 3 4	-	.23523
77.	-	-	4 4 $\bar{1}$	-	.23707
78.	-	-	3 5 $\bar{1}$	-	.23808
79.	-	-	4 0 $\bar{4}$	-	.23848
80.	-	-	3 5 0	-	.23862
81.	-	-	1 1 $\bar{5}$	-	.24024
82.	58.80	83	4 4 0	.24099	.24101

TABELLE 16

PULVERDIFFRAKTOGRAMM DER VERBINDUNG Cd_2As_3Br

DIE MIT * BEZEICHNETEN REFLEXE WURDEN FUER DIE BERECHNUNG DER GITTERKONSTANTEN NICHT BENUTZT, DA SIE SCHLECHT ZU VERMESSEN WAREN.

NR.	2θ GEF.	INT.	H K L	$SIN^2\theta$ GEF.	$SIN^2\theta$ BER.
1.	13.38	79	1 1 0	.01567	.01570
2.	-	-	1 1 $\bar{1}$	-	.02166
3.	-	-	0 2 0	-	.02676
4.	-	-	1 1 1	-	.02906
5.	21.88	11	2 0 0	.03602	.03600
6.	22.03		0 2 1	.03643	.03643
7.	22.67	8	0 0 2	.03863	.03866
8.	-	-	1 1 $\bar{2}$	-	.04696
9.	28.78	29	1 1 2	.06177	.06177
10.	-	-	2 2 0	-	.06280
11.	29.56	100	2 2 $\bar{1}$	.06508	.06507
12.	-	-	0 2 2	-	.06543
13.	30.51	3	1 3 0	.06923	.06923
14.	-	-	1 3 $\bar{1}$	-	.07519
15.	32.84	39	2 2 1	.07991	.07987
16.	33.40	8	1 3 1	.08258	.08259
17.	34.18	21	3 1 $\bar{1}$	.08636	.08634
18.	34.24		2 2 $\bar{2}$	.08666	.08666
19.	34.47		3 1 0	.08779	.08778
20.	34.81	1*	2 0 2	.08952	.08951
21.	35.22	2	1 1 $\bar{3}$	.09153	.09160
22.	-	-	1 3 $\bar{2}$	-	.10049

TABELLE 16 FORTSETZUNG

NR.	2θ GEF.	INT.	H K L	$SIN^2\theta$ GEF.	$SIN^2\theta$ BER.
23.	-	-	3 1 2	-	.10424
24.	38.20	5	0 4 0	.10707	.10706
25.	-	-	3 1 1	-	.10854
26.	39.42	5	0 2 3	.11374	.11374
			1 1 3		.11380
27.	-	-	2 2 2	-	.11627
28.	-	-	0 4 1	-	.11672
29.	41.86	1*	2 2 3	.12761	.12760
30.	-	-	3 3 $\bar{1}$	-	.13987
31.	-	-	3 3 0	-	.14131
32.	-	-	3 1 $\bar{3}$	-	.14147
33.	-	-	2 4 0	-	.14309
34.	44.63	34	4 0 0	.14416	.14415
35.	44.80		1 3 $\bar{3}$	.14521	.14524
			2 4 $\bar{1}$		.14536
36.	44.88		0 4 2	.14571	.14572
37.	-	-	3 1 2	-	.14865
38.	46.09	9	4 0 $\bar{2}$	.15322	.15322
39.	46.32		0 0 4	.15468	.15467
40.	46.47	1*	1 1 $\bar{4}$	.15562	.15557
41.	46.81	1*	3 3 $\bar{2}$	.15779	.15777
42.	47.18	34	2 4 1	.16015	.16016
43	47.33		2 0 $\bar{4}$	.16113	.16010
44	47.49		3 3 1	.16212	.16207

TABELLE 16 FORTSETZUNG

NR.	2θ GEF.	INT.	H K L	$SIN^2\theta$ GEF.	$SIN^2\theta$ BER.
45.	-	-	4 2 $\bar{1}$	-	.16578
46.	-	-	2 4 2	-	.16696
47.	-	-	1 3 3	-	.16733
48.	48.84	32	4 2 0	.17092	.17092
49.	49.00		2 2 3	.17197	.17201
50.	49.66	2	1 5 0	.17634	.17629
51.	-	-	4 2 $\bar{2}$	-	.17998
52.	-	-	0 2 4	-	.18143
53.	50.54	9	1 5 $\bar{1}$	.18223	.18225
54.	-	-	1 1 4	-	.18517
55.	-	-	2 2 $\bar{4}$	-	.18787
56.	-	-	1 5 1	-	.18965
57.	-	-	0 4 3	-	.19406
58.	-	-	3 3 $\bar{3}$	-	.19500
59.	52.47	1*	4 2 1	.19539	.19539
60.	-	-	2 4 2	-	.19657
61.	52.84	1*	3 1 $\bar{4}$	.19798	.19804
62.	-	-	3 3 2	-	.20218
63.	54.20	6	1 5 $\bar{2}$	.20752	.20755
64.	54.25		2 4 $\bar{3}$	.20788	.20789
65.	54.28		3 1 3	.20809	.20809
66.	54.41		1 3 $\bar{4}$	.20900	.20910
67.	54.90	10	4 0 2	.21250	.21243
68.	55.04		4 2 $\bar{3}$	.21350	.21351
69.	-	-	2 0 4	-	.22031

TABELLE 16 FORTSETZUNG

NR.	2θ GEF.	INT.	H K L	$SIN^2\theta$ GEF.	$SIN^2\theta$ BER.
70.	-	-	1 5 2	-	.22236
71.	-	-	5 1 $\bar{1}$	-	.22310
72.	-	-	5 1 0	-	.23193
73.	-	-	5 1 $\bar{2}$	-	.23359
74.	58.50		1 3 4	.23875	.23870
75.	58.62	4	4 0 $\bar{4}$	.23964	.23961
76.	58.78		0 6 0	.24084	.24088
77.	-	-	4 4 $\bar{1}$	-	.24608
78.	-	-	2 2 4	-	.24708
79.	60.15	58	4 4 0	.25114	.25121
80.	60.29		2 4 3	.25242	.24230

TABELLE 17

PULVERDIFFRAKTOGRAMM VON $Cd_2(P_{0,5}, As_{0,5})_3J$

NR.	2θ GEF.	INT.	H K L	$SIN^2\theta$ GEF.	$SIN^2\theta$ BER.
1.	-	-	1 1 0	-	.01524
2.	16.98	2	1 1 $\bar{1}$	.02180	.02198
3.	-	-	0 2 0	-	.02622
4.	-	-	1 1 1	-	.02866
5.	21.45	3	2 0 0	.03463	.03475
6.	21.98	7	0 2 1	.03631	.03630
7.	23.15	19	0 0 2	.04026	.04032
8.	-	-	1 1 $\bar{2}$	-	.04888
9.	28.60	100	2 2 0	.06097	.06097
10.	28.77		2 0 $\bar{2}$	.06172	.06170
11.	28.89		1 1 2	.06223	.06225
12.	29.40		2 2 $\bar{1}$	.06439	.06436
13.	29.90		0 2 2	.06655	.06654
14.	30.17		1 3 0	.06773	.06768
15.	31.66	3	1 3 $\bar{1}$	.07441	.07442
16.	32.39	43	2 2 1	.07779	.07774
17.	33.10	4	1 3 1	.08114	.08111
18.	33.85	11	3 1 0	.08470	.08474
			3 1 $\bar{1}$		.08480
19.	-	-	2 2 $\bar{2}$	-	.08792
20.	34.58	3	2 0 2	.08833	.08844
21.	36.11	1	1 1 $\bar{3}$	.09606	.09594
22.	-	-	1 3 $\bar{2}$	-	.10132
23.	-	-	3 1 1	-	.10485

TABELLE 17 FORTSETZUNG

NR.	2θ GEF.	INT.	H K L	$SIN^2\theta$ GEF.	$SIN^2\theta$ BER.
24.	-	-	0 4 0	-	.10485
25.	37.90	9	3 1 $\bar{2}$	.10546	.10501
26.	-	-	2 2 2	-	.11467
27.	-	-	1 3 2	-	.11470
28.	-	-	0 4 1	-	.11497
29.	-	-	1 1 3	-	.11600
30.	-	-	0 2 3	-	.11695
31.	-	-	2 2 $\bar{3}$	-	.13164
32.	-	-	3 3 0	-	.13719
33.	-	-	3 3 $\bar{1}$	-	.13724
34.	-	-	4 0 0	-	.13901
35.	43.89	11	2 4 0	.13966	.13964
36.	-	-	2 4 $\bar{1}$	-	.14303
37.	-	-	0 4 2	-	.14521
38.	44.85	8	3 1 $\bar{3}$	.14552	.14538
39.	-	-	1 3 $\bar{3}$	-	.14838
40.	-	-	4 0 $\bar{2}$	-	.15258
41.	-	-	2 4 1	-	.15641
42.	46.76	14	3 3 1	.15747	.15730

TABELLE 18

PULVERDIFFRAKTOGRAMM VON $Cd_2(P_{0,5}, As_{0,5})_3Br$

NR.	2θ GEF.	INT.	H K L	$SIN^2\theta$ GEF.	$SIN^2\theta$ BER.
1.	14.65	7	1 1 0	.01626	.01623
2.	17.40	2	$\bar{1}$ 1 1	.02288	.02286
3.	-	-	0 2 0	-	.02799
4.	-	-	1 1 1	-	.03020
5.	22.18	10	2 0 0	.03703	.03692
6.	22.57	9	0 2 1	.03819	.03829
7.	23.42	20	0 0 2	.04119	.04120
8.	-	-	$\bar{1}$ 1 2	-	.05009
9.	-	-	2 0 1	-	.05456
10.	-	-	$\bar{2}$ 0 2	-	.06344
11.	29.48	26	1 1 2	.06474	.06477
12.	-	-	2 2 0	-	.06491
13.	30.20	100	2 2 $\bar{1}$	.06786	.06786
14.	-	-	0 2 2	-	.06919
15.	31.17	2	1 3 0	.07217	.07220
16.	32.59	3	$\bar{1}$ 3 1	.07873	.07883
17.	33.40	37	2 2 1	.08258	.08255
18.	34.15	7	1 3 1	.08622	.08617
19.	-	-	$\bar{3}$ 1 1	-	.08935
20.	34.94	9	3 1 0	.09012	.09007
21.	-	-	$\bar{2}$ 2 2	-	.09143
22	35.48	3	2 0 2	.09284	.09281
23.	36.45	6	$\bar{1}$ 1 3	.09781	.09792
24.	38.00	3	$\bar{1}$ 3 2	.10599	.10606

TABELLE 18 FORTSETZUNG

NR.	2θ GEF.	INT.	H K L	$SIN^2\theta$ GEF.	$SIN^2\theta$ BER.
25.	-	-	$\bar{3}$ 1 2	-	.10924
26.	-	-	3 1 1	-	.11138
27.	39.08	6	0 4 0	.11187	.11195
28.	40.53	10	1 1 3	.11997	.11995
29.	40.66		0 2 3	.12071	.12070
			1 3 2		.12075
			2 2 2		.12080
30.	-	-	0 4 1	-	.12225
31.	43.20	6	$\bar{2}$ 2 3	.13552	.13559
32.	-	-	$\bar{4}$ 0 1	-	.14330
33.	-	-	$\bar{3}$ 3 1	-	.14533
34.	-	-	3 3 0	-	.14604
35.	45.20	12	4 0 0	.14768	.14768
36.	45.40		2 4 0	.14892	.14887
37.	-	-	$\bar{2}$ 4 1	-	.15182
38.	46.07		0 4 2	.15311	.15315
		20	3 1 2		.15330
39.	46.20		$\bar{1}$ 3 3	.15393	.15390
40.	47.07	10	$\bar{4}$ 0 2	.15945	.15951
41.	47.90		0 0 4	.16479	.16482
42.	47.96		$\bar{3}$ 3 2	.16530	.16522
43.	48.14	39	$\bar{1}$ 1 4	.16634	.16636
44.	48.16		2 4 1	.16660	.16651
45.	48.30		3 3 1	.16738	.16735
46.	48.90	3	$\bar{4}$ 2 1	.17131	.17128

TABELLE 18 FORTSETZUNG

NR.	2θ GEF.	INT.	H K L	$SIN^2\theta$ GEF.	$SIN^2\theta$ BER.
47.	-	-	$\bar{2}$ 0 4	-	.17237
48.	-	-	$\bar{2}$ 4 2	-	.17538
49.	-	-	4 2 0	-	.17567
50.	49.58	11	1 3 3	.17581	.17592
51.	50.14	8	2 2 3	.17954	.17964
52.	-	-	1 5 0	-	.18414
53.	-	-	$\bar{4}$ 2 2	-	.18750
54.	51.78	4	$\bar{1}$ 5 1	.19066	.19077
55.	-	-	0 2 4	-	.19280
56.	-	-	1 1 4	-	.19573
57.	-	-	1 5 1	-	.19812
58.	-	-	$\bar{2}$ 2 4	-	.20035
59.	-	-	4 2 1	-	.20065
60.	-	-	0 4 3	-	.20466
61.	-	-	2 4 2	-	.20476
62.	-	-	$\bar{3}$ 3 3	-	.20571
63.	54.45	2	3 3 2	.20920	.20927
64.	-	-	$\bar{3}$ 1 4	-	.21083
65.	-	-	3 1 3	-	.21582
66.	-	-	$\bar{1}$ 5 2	-	.21801
67.	55.70	12	4 0 2	.21824	.21826

4.1.2. Strukturbestimmungen von Cd_2P_3J und Cd_2As_3J

Für die Strukturbestimmung der Verbindungen Cd_2P_3J und Cd_2As_3J wurden säulenförmige Kristalle verwendet. Auf eine angenährte Absorptionskorrektur konnte bei diesen stark absorbierenden Kristallen nicht verzichtet werden. Es wurde eine angenährte Absorptionskorrektur für homogene zylinderische Proben (X-Ray Table, 1967) ausgeführt. Die Aufnahmedaten sind in Tabelle 19 zusammengefaßt.

Tabelle 19

	Cd_2P_3J	Cd_2As_3J
Abmessungen der verwendeten Kristalle	etwa 0,018 x 0,01 cm, s. Abb. 2	etwa 0,021 x 0,0178 cm, s. Abb. 3
Mittleren Radius (cm)	0,005	0,009
Drehachse	C	
Weißenbergaufnahme	0.- 4. Schicht	
Systematische Auslöschungen	hkl nur mit h + k = 2 n hol nur mit l = 2 n	
Raumgruppe	$C_s^4 - C_c$ (Nr. 9)	
Linear Absorptionskoeffizient (cm^{-1})	1121,4	1128,3
$\mu \cdot r$	5,95	10,5
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4	
Zahl unabhängiger Reflexe	344	341

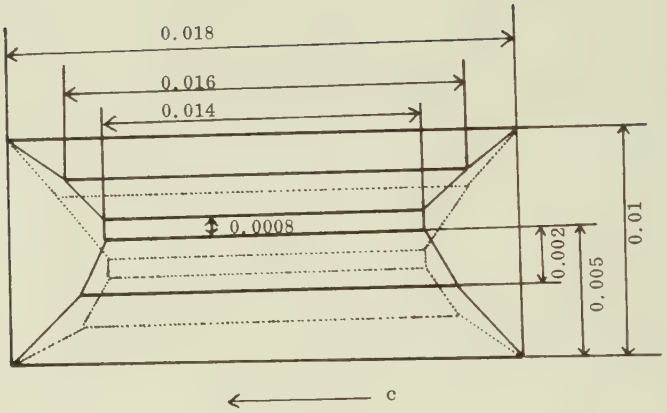


Abb. 2 : Kristall von Cd_2P_3J
(Abmessungen in cm)

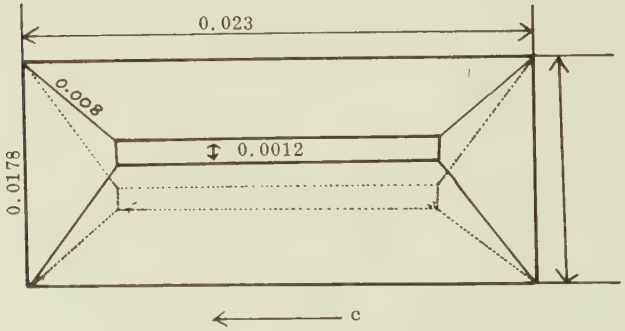


Abb. 3 : Kristall von Cd_2As_3J
(Abmessungen in cm)

Die Weißenbergaufnahmen (CuKα -Strahlung, Mehrfachfilm-Technik) wurden mit einem Mikrodensitometer der Firma Nonius ausgewertet. Das normalerweise sehr zeitraubende und mit hoher Fehlerrate behaftete Verfahren wurde von Puff und Sievers (1975) durch eine Halbautomatisierung wesentlich verfeinert : Unter Beibehaltung der manuellen Filmpositionierung registriert eine elektronische Meßanordnung, bestehend aus Steuereinheit, Digitalvoltmeter, Meßstellenumschalter, Photostromverstärker, zwei linearen Wegaufnehmern (für die Position des Films) und Fernschreiber, an jedem Meßpunkt die Filmkoordinaten sowie den Photostrom auf einem Lochstreifen.

Die für die Bestimmung der Atomlagen notwendigen umfangreichen numerischen Rechnungen wurden auf der Rechenanlage IBM/370-168 im Regionalen Hochschulrechenzentrum an der Universität Bonn durchgeführt.

Die Funktion der hierbei verwendeten Rechenprogramme ist im folgenden kurz erläutert:

XYZPLOT : (Hundt, 1974) Zeichnung der Weißenbergkurven im Maßstab 1 : 1 auf einem Trommelplatter zur Unterstützung von Indizierung und Vermessung von Weißenbergaufnahmen.

WFOTO : (Sievers, 1973) Auswertung des bei der oben beschriebenen halbautomatischen Vermessung erzeugten Lochstreifens (Unterscheidung zwischen Reflex und Untergrundmessungen, Indizierung der Reflexe, Berechnung der Nettointensität, Eliminierung zu starker und zu schwacher Reflexe, kopieren des Lochstreifens auf Lochkarten)

FILMAG : (Sievers, 1972) Angleichung bei der Mehrfachfilmmethode anfallenden verschiedenen stark belichteten Filmaufnahmen und Umrechnung der Schwärzung in Intensitäten

ASYM : (Sievers, 1972) Erstellung eines asymmetrischen Datensatzes unter Anwendung einer ausgewählten Raumgruppe; Mittelung aller Reflexe, deren Intensität aufgrund der Symmetrie gleich sein sollte.

DATRDN : (Steward, 1967) Berechnung von Strukturfaktoren aus den Beugungsintensitäten

ORFLS : Verfeinerung der Atomparameter nach der Full-Matrix-Least-
(Steward, 1967) Squares-Methode

FTAB : Darstellung gemessener und berechneter Strukturfaktoren
(Sievers, 1974) in Tabellenform

BONDLA : Berechnung der interatomaren Abstände und Winkel aus den Atompara-
(Steward, 1967) metern.

Für einen ersten, rohen Strukturvorschlag wurden die von Skrabs (1968) gefundenen Atomparameter der Verbindung Hg_2P_3Cl (s. Tab. 20) benutzt.

Tabelle 20 Atomlagen in Hg_2P_3Cl

Atom	x	y	z
Hg(1)	0,001	0,141	0,013
Hg(2)	0,549	0,130	0,168
Cl	0,284	0,379	0,075
P(1)	0,761	0,303	0,118
P(2)	0,894	0,424	0,341
P(3)	0,155	0,054	0,352

Ausgehend von diesen Parametern führte die Anwendung des Programms ORFLS zu den wahren Atomparametern.
Der R-Wert, defimiert nach

$$R = \frac{\Sigma \| Fo| - |Fc \|}{\Sigma |Fo|}$$

, betrug 0,095 für Cd_2P_3J und 0,115 für Cd_2As_3J.

Die Z-Parameter konnten wegen der relativ geringen Zahl der Schichten nicht so genau wie die übrigen Parameter bestimmt werden. Sie zeigen daher größere Standardabweichungen.
Die Tabellen 21 und 22 zeigen die gefundenen Atomparameter, Tab. 23 und 24 die Abstände und Winkel und Tab. 25 und 26 die berechneten und gefundenen Strukturfaktoren.

Tabelle 21

Atomlagen in Cd_2P_3J

Werte in Klammern bedeuten Standardabweichungen

Atom	x	y	z	B
Cd(1)	0,033 (7)	0,150 (2)	0,046 (12)	2,06
Cd(2)	0,537 (6)	0,138 (2)	0,113 (11)	1,70
J	0,283 (7)	0,378 (1)	0,088 (11)	1,99
P(1)	0,780 (9)	0,298 (3)	0,059 (14)	1,27
P(2)	0,893 (9)	0,456 (8)	0,277 (15)	1,77
P(3)	0,171 (8)	0,047 (5)	0,357 (15)	1,13

Tabelle 22

Atomlagen in Cd_2As_3J

Atom	x	y	z	B
Cd(1)	0,345 (4)	0,149 (2)	0,032 (6)	1,45
Cd(2)	0,524 (3)	0,138 (2)	0,118 (6)	1,27
J	0,275 (4)	0,373 (1)	0,096 (6)	1,38
As(1)	0,769 (5)	0,290 (2)	0,087 (8)	1,13
As(2)	0,902 (5)	0,456 (4)	0,288 (7)	2,45
As(3)	0,154 (4)	0,049 (2)	0,351 (6)	0,93

Tabelle 23

Abstände und Winkel der Verbindung Cd_2P_3J

Cd(1)—P(3)	2,615 Å
Cd(1)—P(3)´	2,649 Å
Cd(1)—P(1)	2,565 Å
P(3)—Cd(1)—P(1)	112,23°
P(3)—Cd(1)—P(3)´	93,54°
P(1)—Cd(1)—P(3)´	146,95°
Cd(2)—P(1)	2,563 Å
Cd(2)—P(2)	2,533 Å
Cd(2)—P(2)´	2,751 Å
P(1)—Cd(2)—P(2)	154,44°
P(1)—Cd(2)—P(2)´	107,3°
P(2)—Cd(2)—P(2)´	93,76°
P(1)—P(2)	2,166 Å
P(1)—P(3)	2,255 Å
Cd(1)—P(1)—Cd(2)	110,58°
Cd(1)—P(1)—P(3)	122,22°
Cd(1)—P(1)—P(2)	98,42°
P(3)—P(1)—P(2)	99,21°
P(3)—P(1)—Cd(2)	104,03°
Cd(2)—P(1)—P(2)	123,45°
P(2)—P(3)	2,192 Å
P(1)—P(2)—P(3)	99,24°
P(1)—P(2)—Cd(2)	106,75°
P(3)—P(2)—Cd(2)	110,95°
Cd(1)—P(3)—Cd(1)´	125,45°
Cd(1)—P(3)—P(1)	116,96°
Cd(1)—P(3)—P(2)	98,92°
P(1)—P(3)—P(2)	101,22°
P(1)—P(3)—Cd(1)´	101,79°
P(2)—P(3)—Cd(1)´	109,98°

Tabelle 24

Abstände und Winkel der Verbindung Cd_2As_3J

Cd(1)—As(3)	2,694 Å
Cd(1)—As(3)′	2,742 Å
Cd(1)—As(1)	2,713 Å
As(3)—Cd(1)—As(3)′	97,73°
As(1)—Cd(1)—As(3)′	102,07°
As(1)—Cd(1)—As(3)	146,77°
Cd(2)—As(1)	2,575 Å
Cd(2)—As(2)	2,555 Å
Cd(2)—As(2)′	2,785 Å
As(1)—Cd(2)—As(2)	148,44°
As(1)—Cd(2)—As(2)′	104,54°
As(2)—Cd(2)—As(2)′	99,21°
As(1)—As(2)	2,42 Å
As(1)—As(3)	2,459 Å
Cd(1)—As(1)—Cd(2)	115,98°
Cd(1)—As(1)—As(3)	114,81°
Cd(1)—As(1)—As(2)	97,81°
As(3)—As(1)—As(2)	99,23°
As(3)—As(1)—Cd(2)	102,81°
Cd(2)—As(1)—As(2)	125,69°
As(2)—As(3)	2,411 Å
As(1)—As(2)—As(3)	93,94°
As(1)—As(2)—Cd(2)	105,95°
As(3)—As(2)—Cd(2)	108,23°
Cd(1)—As(3)—Cd(1)′	129,19°
Cd(1)—As(3)—As(1)	120,14°
Cd(1)—As(3)—As(2)	97,0°
As(1)—As(3)—As(2)	98,70°
As(1)—As(3)—Cd(1)′	100,41°
As(2)—As(3)—Cd(1)′	109,98°

TABELLE 25

STRUKTURFAKTOREN VON CD2P3J

2	0	0	106	84	-5	1	1	101	91	1	7	1	77	89
4	0	0	378	373	-1	1	1	174	117	3	7	1	56	56
6	0	0	85	85	3	1	1	147	144	5	7	1	67	78
8	0	0	255	249	7	1	1	65	58	7	7	1	96	83
10	0	0	25	19	-8	2	1	50	51	-6	8	1	37	35
1	1	0	83	53	-6	2	1	274	263	-4	8	1	100	121
3	1	0	139	137	-4	2	1	83	84	-2	8	1	104	116
5	1	0	149	140	-2	2	1	516	536	0	8	1	116	139
7	1	0	41	39	0	2	1	177	91	2	8	1	52	52
9	1	0	21	14	2	2	1	420	431	4	8	1	120	133
2	2	0	77	60	4	2	1	94	95	6	8	1	75	69
4	2	0	129	133	6	2	1	296	286	-5	9	1	62	68
10	2	0	28	27	-9	3	1	49	49	-3	9	1	19	30
1	3	0	166	123	-7	3	1	108	99	-1	9	1	56	66
3	3	0	36	35	-5	3	1	129	137	1	9	1	38	43
5	3	0	31	27	-3	3	1	83	80	3	9	1	88	97
7	3	0	37	29	-1	3	1	168	124	5	9	1	18	21
9	3	0	54	51	1	3	1	192	150	-2	10	1	90	103
0	4	0	389	354	3	3	1	202	200	0	10	1	20	25
2	4	0	113	106	5	3	1	66	71	2	10	1	76	85
4	4	0	278	313	7	3	1	68	57	-3	11	1	38	46
6	4	0	47	51	9	3	1	33	32	-1	11	1	24	33
8	4	0	151	142	-8	4	1	31	27	1	11	1	37	47
1	5	0	156	151	-6	4	1	123	126	-10	0	2	31	34
3	5	0	106	120	-4	4	1	80	84	-8	0	2	209	177
5	5	0	98	101	-2	4	1	79	74	-6	0	2	53	51
7	5	0	66	72	0	4	1	151	119	-4	0	2	458	472
9	5	0	66	62	2	4	1	194	188	2	0	2	127	118
0	6	0	124	121	4	4	1	47	47	4	0	2	398	397
2	6	0	118	138	6	4	1	53	51	8	0	2	183	164
4	6	0	97	108	8	4	1	67	59	-9	1	2	57	47
6	6	0	78	85	-9	5	1	49	46	-7	1	2	127	113
8	6	0	56	53	-5	5	1	52	57	-3	1	2	97	101
1	7	0	87	98	-3	5	1	74	77	-1	1	2	114	71
3	7	0	48	57	-1	5	1	185	178	1	1	2	255	271
5	7	0	44	52	3	5	1	63	66	5	1	2	78	75
7	7	0	39	40	7	5	1	113	108	9	1	2	97	85
0	8	0	110	123	-8	6	1	19	24	-8	2	2	77	72
2	8	0	24	23	-6	6	1	176	184	-6	2	2	26	24
4	8	0	131	147	-4	6	1	54	59	-2	2	2	84	61
1	9	0	74	89	-2	6	1	168	172	0	2	2	235	159
3	9	0	33	46	0	6	1	82	79	4	2	2	32	33
5	9	0	31	32	2	6	1	245	267	6	2	2	57	51
0	10	0	79	96	4	6	1	24	25	8	2	2	52	44
2	10	0	96	117	6	6	1	118	112	-9	3	2	24	25
4	10	0	25	27	8	6	1	50	50	-7	3	2	69	61
1	11	0	14	23	-7	7	1	47	43	-3	3	2	185	185
3	11	0	33	44	-5	7	1	43	55	-1	3	2	73	52
-9	1	1	39	30	-3	7	1	118	126	1	3	2	138	131
-7	1	1	39	34	-1	7	1	124	136	3	3	2	32	33

STRUKTURFAKTOREN CD2P3J (FORTSETZUNG)

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
5	3	2	143	149	4	10	2	54	59	2	6	3	135	145
9	3	2	45	46	-3	11	2	25	31	4	6	3	59	57
-8	4	2	188	163	-1	11	2	13	27	6	6	3	125	116
-6	4	2	50	54	1	11	2	73	85	-7	7	3	91	75
-4	4	2	245	247	-9	1	3	89	69	-5	7	3	88	93
-2	4	2	94	89	-7	1	3	35	39	-3	7	3	75	81
0	4	2	364	357	-5	1	3	131	123	-1	7	3	45	41
2	4	2	57	54	-3	1	3	41	53	1	7	3	84	91
4	4	2	205	228	-1	1	3	246	224	3	7	3	112	106
6	4	2	49	52	1	1	3	61	65	5	7	3	69	72
8	4	2	145	130	3	1	3	147	155	-6	8	3	71	66
-9	5	2	56	50	5	1	3	53	50	-4	8	3	83	89
-7	5	2	75	77	7	1	3	116	103	-2	8	3	33	35
-5	5	2	92	96	-8	2	3	24	31	0	8	3	115	132
-3	5	2	125	138	-6	2	3	291	268	2	8	3	75	71
-1	5	2	123	117	-4	2	3	35	36	4	8	3	67	64
1	5	2	140	136	-2	2	3	312	339	-5	9	3	75	73
3	5	2	85	95	0	2	3	108	78	-1	9	3	116	131
5	5	2	109	109	2	2	3	325	356	3	9	3	86	85
7	5	2	55	56	6	2	3	208	186	-4	10	3	14	24
-8	6	2	61	59	8	2	3	29	26	-2	10	3	71	80
-6	6	2	75	82	-9	3	3	96	84	2	10	3	75	83
-4	6	2	80	86	-7	3	3	31	34	-8	0	4	262	200
-2	6	2	107	123	-5	3	3	92	97	-4	0	4	270	240
0	6	2	119	117	-3	3	3	79	80	-2	0	4	52	63
2	6	2	99	109	-1	3	3	265	233	0	0	4	281	359
4	6	2	76	77	1	3	3	64	64	2	0	4	54	53
6	6	2	74	74	3	3	3	115	112	4	0	4	239	214
8	6	2	50	46	5	3	3	25	32	6	0	4	36	29
-7	7	2	69	69	7	3	3	131	110	8	0	4	129	113
-5	7	2	23	29	-8	4	3	33	30	-9	1	4	26	31
-3	7	2	124	141	-6	4	3	28	35	-7	1	4	83	72
1	7	2	109	122	-4	4	3	71	77	-3	1	4	203	233
5	7	2	110	120	-2	4	3	152	150	1	1	4	110	140
-6	8	2	15	13	0	4	3	36	33	3	1	4	50	56
-4	8	2	90	95	2	4	3	64	64	5	1	4	175	157
-2	8	2	26	21	4	4	3	88	86	-6	2	4	31	29
0	8	2	140	163	6	4	3	82	67	-4	2	4	85	89
4	8	2	87	94	-9	5	3	60	52	-2	2	4	26	20
6	8	2	21	22	-5	5	3	160	172	0	2	4	32	33
-5	9	2	73	75	-3	5	3	60	55	2	2	4	60	60
-3	9	2	56	66	-1	5	3	135	134	4	2	4	60	51
-1	9	2	53	66	1	5	3	52	51	6	2	4	27	26
1	9	2	17	22	3	5	3	191	205	8	2	4	25	26
3	9	2	55	71	5	5	3	25	22	-9	3	4	30	30
5	9	2	61	55	7	5	3	73	72	-7	3	4	162	131
-4	10	2	64	73	-8	6	3	29	24	-5	3	4	80	77
-2	10	2	87	101	-6	6	3	105	95	-3	3	4	146	153
0	10	2	26	26	-4	6	3	52	53	-1	3	4	116	101
2	10	2	108	123	-2	6	3	213	221	1	3	4	216	231

STRUKTURFAKTOREN CD2P3J (FORTSETZUNG)

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
3	3	4	66	65	5	5	4	97	81	3	7	4	33	32
5	3	4	112	117	7	5	4	34	33	5	7	4	111	104
7	3	4	68	63	-8	6	4	37	36	-6	8	4	16	11
-8	4	4	135	105	-6	6	4	56	58	-4	8	4	114	111
-6	4	4	34	33	-4	6	4	64	66	0	8	4	81	95
-4	4	4	213	208	-2	6	4	64	74	2	8	4	19	12
0	4	4	219	210	0	6	4	67	64	4	8	4	81	89
2	4	4	39	36	2	6	4	71	73	-5	9	4	58	52
4	4	4	162	161	4	6	4	55	49	-1	9	4	64	73
-7	5	4	95	81	6	6	4	43	37	1	9	4	57	47
-5	5	4	67	68	-7	7	4	121	109	3	9	4	62	66
-3	5	4	111	110	-5	7	4	34	32	-2	10	4	93	96
-1	5	4	86	79	-3	7	4	132	134	0	10	4	42	42
1	5	4	134	128	-1	7	4	43	42	2	10	4	47	48
3	5	4	64	68	1	7	4	165	173					

TABELLE 26

STRUKTURFAKTOREN VON CD2AS3J

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
4	0	0	326	330	-5	3	1	273	260	-2	10	1	148	157
8	0	0	278	374	-3	3	1	99	73	0	10	1	63	63
3	1	0	278	244	-1	3	1	129	97	2	10	1	125	126
5	1	0	153	157	1	3	1	258	252	4	10	1	52	49
9	1	0	39	41	3	3	1	347	299	-3	11	1	37	47
4	2	0	292	286	5	3	1	63	65	-8	0	2	144	150
1	3	0	183	140	7	3	1	47	41	-4	0	2	528	601
5	3	0	74	65	9	3	1	94	101	-2	0	2	173	118
7	3	0	111	109	-6	4	1	241	236	2	0	2	154	97
9	3	0	29	26	-2	4	1	36	40	4	0	2	423	585
0	4	0	323	287	0	4	1	99	79	6	0	2	48	53
2	4	0	165	142	2	4	1	348	362	8	0	2	161	174
4	4	0	360	341	6	4	1	30	34	-7	1	2	198	225
6	4	0	93	84	8	4	1	31	38	-5	1	2	91	94
8	4	0	125	132	-9	5	1	151	165	-3	1	2	60	38
1	5	0	190	195	-7	5	1	48	54	-1	1	2	152	75
3	5	0	173	154	-5	5	1	83	81	1	1	2	346	379
5	5	0	155	134	-3	5	1	156	124	3	1	2	82	61
7	5	0	103	111	-1	5	1	296	340	7	1	2	57	58
9	5	0	85	85	3	5	1	41	34	9	1	2	126	117
0	6	0	131	127	5	5	1	160	138	-8	2	2	146	141
2	6	0	140	140	7	5	1	151	154	-6	2	2	84	66
4	6	0	170	148	9	5	1	21	33	-4	2	2	44	27
6	6	0	101	95	-8	6	1	65	60	-2	2	2	60	54
8	6	0	55	61	-6	6	1	233	229	0	2	2	397	326
1	7	0	172	193	-4	6	1	81	71	2	2	2	136	90
3	7	0	125	121	-2	6	1	76	58	6	2	2	31	24
5	7	0	73	61	0	6	1	136	146	8	2	2	140	135
7	7	0	139	143	2	6	1	292	331	-9	3	2	82	83
0	8	0	87	86	4	6	1	76	69	-7	3	2	78	69
4	8	0	217	210	6	6	1	53	53	-5	3	2	68	57
1	9	0	82	97	8	6	1	67	77	-3	3	2	359	286
3	9	0	67	55	-7	7	1	36	39	-1	3	2	170	150
5	9	0	26	34	-5	7	1	27	13	1	3	2	82	69
0	10	0	157	170	-3	7	1	166	157	5	3	2	198	173
2	10	0	136	145	-1	7	1	160	182	7	3	2	43	36
3	11	0	88	94	5	7	1	108	117	-8	4	2	183	153
-9	1	1	42	48	7	7	1	120	116	-6	4	2	58	43
-5	1	1	130	132	-4	8	1	169	161	-4	4	2	254	182
-3	1	1	137	102	-2	8	1	152	159	-2	4	2	138	127
3	1	1	137	105	0	8	1	138	167	0	4	2	381	364
9	1	1	25	32	4	8	1	169	170	2	4	2	112	84
-6	2	1	241	243	6	8	1	115	115	4	4	2	239	196
-4	2	1	91	93	-5	9	1	156	155	6	4	2	100	90
-2	2	1	650	632	-3	9	1	37	46	8	4	2	164	175
2	2	1	472	402	-1	9	1	95	104	-9	5	2	79	79
4	2	1	93	83	1	9	1	92	96	-7	5	2	126	106
6	2	1	302	388	3	9	1	151	150	-5	5	2	162	128
-9	3	1	42	60	5	9	1	49	50	-3	5	2	217	187
-7	3	1	141	136	-4	10	1	52	48	-1	5	2	161	162

STRUKTURFAKTOREN CD2AS3J (FORTSETZUNG)

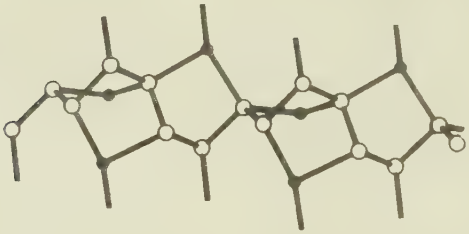
H	K	L	FO	FC
1	5	2	185	169
3	5	2	167	139
5	5	2	183	145
7	5	2	85	85
-8	6	2	76	70
-6	6	2	73	64
-4	6	2	90	78
-2	6	2	126	124
0	6	2	160	151
2	6	2	127	106
4	6	2	108	86
6	6	2	106	90
8	6	2	84	81
-7	7	2	152	143
-5	7	2	67	78
-3	7	2	302	284
-1	7	2	38	32
1	7	2	166	181
3	7	2	110	86
5	7	2	217	199
7	7	2	44	44
-4	8	2	97	68
-2	8	2	49	45
0	8	2	202	220
4	8	2	72	72
6	8	2	33	38
-5	9	2	89	77
-3	9	2	70	71
1	9	2	89	85
3	9	2	61	83
5	9	2	83	65
-4	10	2	132	120
-2	10	2	98	96
2	10	2	159	157
4	10	2	134	123
-3	11	2	24	23
-1	11	2	29	48
1	11	2	154	140
3	11	2	32	31
-9	1	3	116	121
-7	1	3	104	114
-5	1	3	117	114
-3	1	3	165	148
-1	1	3	243	242
1	1	3	163	163
3	1	3	94	96
5	1	3	64	81
7	1	3	86	97
9	1	3	40	39
-10	2	3	95	87
-6	2	3	300	287
-4	2	3	82	89
-2	2	3	295	283
0	2	3	82	100
2	2	3	438	442
4	2	3	34	33
6	2	3	180	199
8	2	3	37	39
-9	3	3	164	164
-7	3	3	39	57
-5	3	3	103	104
-3	3	3	142	128
-1	3	3	341	373
1	3	3	63	77
3	3	3	109	90
5	3	3	98	93
7	3	3	185	184
9	3	3	31	35
-8	4	3	70	50
-4	4	3	76	97
-2	4	3	235	268
0	4	3	91	82
2	4	3	39	36
4	4	3	99	79
6	4	3	197	177
8	4	3	33	38
-9	5	3	78	85
-5	5	3	351	337
-3	5	3	97	100
-1	5	3	131	142
3	5	3	362	340
5	5	3	31	29
7	5	3	44	58
-6	6	3	42	31
-4	6	3	136	108
-2	6	3	229	237
0	6	3	31	12
2	6	3	53	64
4	6	3	138	124
6	6	3	180	170
-7	7	3	98	86
-5	7	3	159	130
-3	7	3	79	75
-1	7	3	44	40
1	7	3	105	116
3	7	3	179	151
5	7	3	42	55
7	7	3	16	12
-6	8	3	75	76
-4	8	3	84	68
-2	8	3	34	34
0	8	3	150	173
2	8	3	122	103
4	8	3	97	85
-5	9	3	135	128
-1	9	3	195	225
3	9	3	127	120
5	9	3	21	24
-4	10	3	64	62
-2	10	3	119	125
0	10	3	63	51
2	10	3	129	132
4	10	3	67	57
-3	11	3	49	37
-1	11	3	51	48
1	11	3	41	57
-8	0	4	211	219
-6	0	4	156	180
-4	0	4	202	188
0	0	4	388	468
2	0	4	198	187
4	0	4	171	202
6	0	4	32	55
8	0	4	246	228
-9	1	4	45	54
-7	1	4	38	52
-5	1	4	57	88
-3	1	4	317	352
-1	1	4	97	92
1	1	4	42	75
3	1	4	49	74
5	1	4	207	235
7	1	4	27	22
-4	2	4	195	166
-2	2	4	132	145
2	2	4	66	65
4	2	4	181	158
6	2	4	94	83
-9	3	4	82	88
-7	3	4	227	214
-5	3	4	171	145
-3	3	4	149	127
-1	3	4	175	172
1	3	4	311	305
3	3	4	151	125
5	3	4	74	82
7	3	4	70	72
-8	4	4	69	57
-6	4	4	39	39
-4	4	4	217	161

STRUKTURFAKTOREN CO2AS3J (FORTSETZUNG)

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
0	4	4	150	140	-6	6	4	45	47	-2	8	4	70	60
2	4	4	92	78	-4	6	4	70	57	0	8	4	48	70
4	4	4	213	176	-2	6	4	29	35	2	8	4	46	43
8	4	4	82	88	0	6	4	46	51	4	8	4	141	132
-9	5	4	65	66	2	6	4	95	78	-5	9	4	45	32
-7	5	4	140	119	4	6	4	105	72	-3	9	4	115	95
-5	5	4	116	113	6	6	4	50	38	-1	9	4	51	66
-3	5	4	172	148	-7	7	4	239	215	1	9	4	70	48
-1	5	4	117	119	-5	7	4	19	68	3	9	4	35	34
1	5	4	182	175	-3	7	4	219	209	-4	10	4	48	47
3	5	4	126	110	1	7	4	288	301	-2	10	4	134	115
5	5	4	143	111	5	7	4	156	149	0	10	4	93	71
7	5	4	64	64	-6	8	4	37	28	2	10	4	36	37
-8	6	4	19	21	-4	8	4	166	134					

Räumliche Anordnung

Die Verbindungen Cd_2P_3J bzw. Cd_2As_3J bestehen aus gewinkelten Phosphor- bzw. Arsenketten. Man erkennt aus Abb. 4 deutlich die Zickzackkette sowie die Cadmiumbrücken innerhalb der Kette. Darüber hinaus sind diese Ketten



○ Phosphor bzw. Arsen
● Cadmium

Abb. 4 : Gewinkelte Phosphor- bzw. Arsenketten, die durch Cadmium verbrückt sind. Sie erstrecken sich in c-Achse.

miteinander wieder mit Cadmiumatomen verbrückt (Abb. 5). Ferner wurden drei- und vierbindige Phosphor- bzw. Arsenatome festgestellt.
Zum besseren Verständnis sind noch einige Atome aus den Nachbarzellen gezeichnet. Deutlich sind auf der Abb. 5 die Hohlräume sichtbar, die in dieser dichtgepackten Anordnung mit Jod ausgefüllt sind (Abb. 6). Zu den Jod sind keine Bindungsstriche gezeichnet.

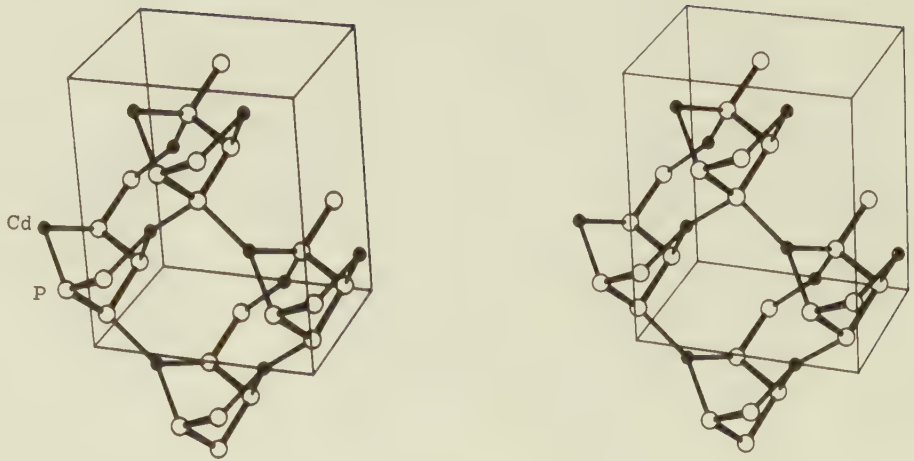


Abb. 5 : Cd_2P_3J (Stereopaar). Gewinkelte Phosphorketten, die durch Cadmium verbrückt sind.

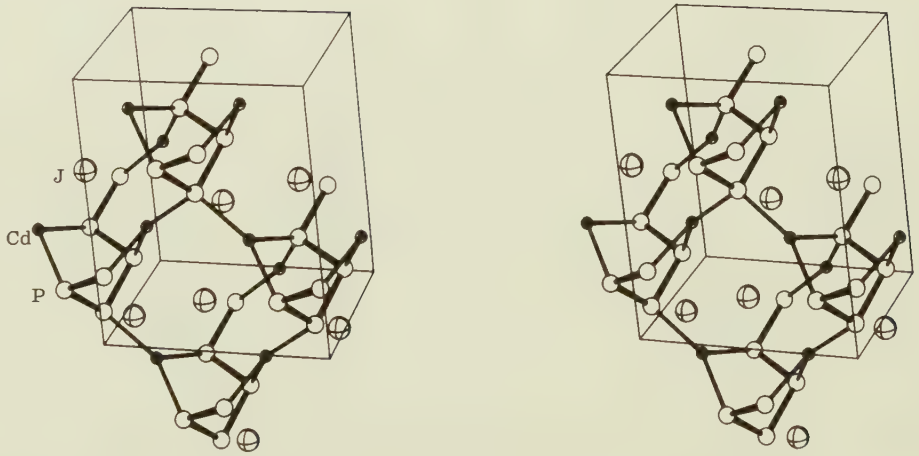


Abb. 6 : Stereoskopische Darstellung der Elementarzelle von Cd_2P_3J.

4.2. Verbindungen im Atomverhältnis 4 : 2 : 3

Die Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $Cd_4P_2J_3$, $Cd_4As_2J_3$ und $Cd_4Sb_2J_3$ ergaben Gitterkonstanten die mit der Literatur übereinstimmen.

4.2.1. Elementarzellen

Die Drehkristallaufnahmen der Verbindungen $Cd_4As_2J_3$ und $Cd_4P_2J_3$ zeigten, daß die Kristalle nicht verzwillingt waren. Außerdem wurde jeweils eine Gitterkonstante bestimmt. Die Ergebnisse stimmten mit den von Nathan (1971) und Suchow (1963) angegebenen hinreichend genau überein.

Aus Pulverdiffraktogramm, Drehkristallaufnahmen und Weißenbergaufnahmen wurde für die Verbindung $Cd_4Sb_2Br_3$ eine monokline Elementarzelle festgestellt.

Die Beugungsintensitäten für $Cd_4Sb_2Br_3$ und $Cd_4As_2J_3$ wurden durch Planimetrieren ermittelt (Tab. 28 und 29; s. S.69 ff).

Die Gitterkonstanten der untersuchten Verbindungen sind in Tab. 27; S.68 zusammengefaßt.

Die bei $Cd_4P_2J_3$, $Cd_4As_2J_3$ und $Cd_4Sb_2Br_3$ erhaltenen Kristalle sind für eine Strukturbestimmung geeignet. Die bei $Cd_4Sb_2J_3$ beobachteten Kristallite sind jedoch zu diesem Zweck viel zu klein.

Tabelle 27

	$Cd_4P_2J_3$	$Cd_4As_2J_3$	$Cd_4Sb_2J_3$	$Cd_4Sb_2Br_3$
Gitterkonstanten (gefunden) Å	c = 12,83$_5$ *	a = 13,04		a = 8,77; b = 9,92; c = 8,24; ß = 120,2°
Gitterkonstanten (Literatur) Å	a = 12,73 b = 12,63 c = 12,86	a = 13,04	a = 13,48	
Volumen Å^3	2068	2217	2449	620
Raumgruppe	Pbca-D_{2h}^{15}	T_h^6-Pa3	T_h^6-Pa3	P2-C_2^1 Pm-C_s^1 P2/m-C_{2h}^1

*Aus der Drehkristallaufnahme wurde nur eine Gitterkonstante bestimmt.

TABELLE 28

PULVERDIFFRAKTOGRAMM DER VERBINDUNG $Cd_4As_2J_3$

NR.	2θ GEF.	INT.	HKL	$SIN^2\theta$ GEF.	$SIN^2\theta$ BER.
1.	-	-	111	-	.01051
2.	13.60	3	200	.01402	.01401
3.	-	-	210	-	.01752
4.	-	-	211	-	.02102
5.	19.30	2	220	.02810	.02803
6.	-	-	221	-	.03153
7.	22.62	2	311	.03846	.03854
8.	23.64	25	222	.04196	.04204
9.	24.64	36	320	.04553	.04555
10.	25.60	26	321	.04908	.04905
11.	27.37	100	400	.05597	.05606
12.	28.25	82	410/322	.05955	.05956
13.	29.07	93	411	.06299	.06307
14.	-	-	331	-	.06657
15.	30.72	22	420	.07016	.07008
16.	31.47	64	421	.07354	.07358
17.	-	-	332	-	.07709
18.	33.72	2	422	.08412	.08409
19.	-	-	430	-	.08760
20.	35.12	28	431	.09103	.09110
21.	35.85	2	511/333	.09472	.09461
22.	37.20	6	520/432	.10174	.10161
23.	37.85	2	521	.10519	.10512
24.	39.12	51	440	.11209	.11213

TABELLE 28 FORTSETZUNG

NR.	2θ GEF.	INT.	HKL	$SIN^2\theta$ GEF.	$SIN^2\theta$ BER.
25.	39.72	14	522/441	.11541	.11563
26.	40.40	21	433	.11923	.11913
27.	-	-	531	-	.12264
28.	41.62	9	600/442	.12622	.12614
29.	-	-	610	-	.12965
30.	42.80	24	611/532	.13314	.13315
31.	43.98	7	620	.14021	.14016
32.	44.55	52	621/540	.14368	.14366
33	45.10	36	541	.14708	.14717
34.	-	-	533	-	.15067
35.	46.23	59	622	.15412	.15418
36.	46.78	23	630/542	.15760	.15768
37.	-	-	631	-	.16118
38.	48.40	4	444	.16804	.16819
39.	48.98	7	632	.17184	.17170
40.	49.49	17	543	.17521	.17520
41.	-	-	711/551	-	.17870
42.	-	-	640	-	.18221
43.	51.05	8	720/641	.18568	.18571
44.	-	-	721/633	-	.18922
45.	-	-	642	-	.19622
46.	53.10	11	722/544	.19979	.19973
47.	54.10	4	731/553	.20681	.20674
48.	55.10	9	650/643	.21393	.21374
49.	55.55	14	732/651	.21716	.21725
50.	-	-	800	-	.22426

TABELLE 28 FORTSETZUNG

NR.	2θ GEF.	INT.	HKL	$SIN^2\theta$ GEF.	$SIN^2\theta$ BER.
51.	57.00	7	810/740	.22768	.22776
52.	-	-	811/741	-	.23127
53.	58.45	16	820/644	.23838	.23827
54.	58.90	11	821/742	.24173	.24178

TABELLE 29

PULVERDIFFRAKTOGRAMM DER VERBINDUNG $Cd_4Sb_2Br_3$

NR.	2θ GEF.	INT.	H K L	$SIN^2\theta$ GEF.	$SIN^2\theta$ BER.
1.	12.42	6	0 0 1	.01174	.01171
2.	14.97	11	$\bar{1}$ 1 1	.01697	.01700
3.	20.24	5	$\bar{2}$ 0 1	.03087	.03091
4.	21.39	70	1 2 0	.03444	.03446
5.	21.82	20	0 2 1	.03582	.03582
6.	22.15	12	$\bar{2}$ 1 1	.03690	.03694
7.	22.82	14	1 1 1	.03914	.03916
8.	23.45	15	2 0 0	.04130	.04136
9.	24.18	8	$\bar{2}$ 0 2	.04387	.04387
10.	25.00	100	0 0 2	.04685	.04683
11.	25.80	21	$\bar{2}$ 1 2	.04984	.04990
12.	26.95	39	0 3 0	.05430	.05426
13.	27.12		$\bar{2}$ 2 1	.05497	.05503
14.	27.66	43	1 2 1	.05714	.05724
15.	28.15	5	$\bar{1}$ 2 2	.05914	.05913
16.	29.59	51	$\bar{1}$ 3 1	.06517	.06523
17.	29.63		2 2 0	.06538	.06548
18.	30.23	2	$\bar{2}$ 2 2	.06800	.06799
19.	30.89	12	0 2 2	.07093	.07095
20.	32.32	8	$\bar{3}$ 1 1	.07746	.07756
21.	32.72	2	$\bar{3}$ 1 2	.07953	.07944
22.	33.90	15	$\bar{2}$ 3 1	.08499	.08517
23.	33.99		1 1 2	.08538	.08536
24.	34.60	19	$\bar{1}$ 1 3	.08843	.08850

TABELLE 29 FORTSETZUNG

NR.	2θ GEF.	INT.	H K L	$SIN^2\theta$ GEF.	$SIN^2\theta$ BER.
25.	36.03	7	2 3 0	.09565	.09562
			$\bar{3}$ 2 1		.09565
26.	36.40	1	$\bar{3}$ 2 2	.09755	.09753
27.	36.50	1	$\bar{2}$ 3 2	.09807	.09813
28.	36.70	3	3 1 0	.09911	.09910
29.	36.75		2 2 1	.09937	.09935
30.	37.53	27	1 2 2	.10348	.10345
31.	37.69		$\bar{2}$ 2 3	.10433	.10436
32.	38.10	23	$\bar{1}$ 2 3	.10653	.10658
33.	38.24		$\bar{1}$ 4 1	.10729	.10743
34.	41.52		3 3 1	.12564	.12579
35.	41.82		2 4 1	.12738	.12737
36.	42.18	60	0 2 3	.12948	.12948
			2 3 1		.12948
37.	42.23		$\bar{4}$ 1 2	.12977	.12967
38.	42.70	2	2 0 2	.13254	.13252
39.	43.40	3	$\bar{1}$ 3 3	.13671	.13673
40.	43.63	13	3 0 1	.13809	.13802
41.	43.75		$\bar{4}$ 1 1	.13882	.13887
42.	44.46	7	0 4 2	.14313	.14329
43.	44.58		$\bar{4}$ 1 3	.14386	.14389
44.	44.95	11	$\bar{2}$ 1 4	.14614	.14607
45.	45.23	1	$\bar{4}$ 2 2	.14787	.14776
46.	46.02	33	$\bar{3}$ 3 3	.15280	.15297
47	46.11		$\bar{1}$ 0 4	.15336	.15334
			$\bar{3}$ 1 4		.15345

TABELLE 29 FORTSETZUNG

NR.	2θ GEF.	INT.	H K L	$SIN^2\theta$ GEF.	$SIN^2\theta$ BER.
48.	46.68	2	$\bar{4}$ 2 1	.15695	.15695
49.	47.10		0 3 3	.15964	.15963
50.	47.32	23	1 5 0	.16105	.16106
51.	47.41		$\bar{1}$ 5 1	.16163	.16169
52.	48.41	1	$\bar{3}$ 4 1	.16804	.16799
53.	48.90	12	4 1 0	.17131	.17148

4.2.2. Strukturbestimmung von $Cd_4As_2J_3$ -

Zur Bestimmung der Atomparameter in $Cd_4As_2J_3$ diente ein Kristall, bei dem Würfel- und Oktaederflächen ausgebildet waren. Es wurden integrierte Weißenberaufnahmen (CuK_α -Strahlung, Mehrfilm-Technik) der 0.-7. Schicht mit c als Drehachse angefertigt. Da der Kristall eine angenährte Kugelform hatte, wurde eine Absorptionskorrektur (nach Tabellen Bond, X-Ray 1967) mit $\mu \cdot r = 11,10$ gerechnet ($\mu = 1366,7\ cm^{-1}$; $r = 0,0082$ cm).
Die Schwärzung der Reflexe wurde mit einem Densitometer der Firma Nonius vermessen. Die Rohdaten wurden zur Gewinnung der Intensitäten in ähnlicher Weise weiterverarbeitet, wie bei der Cd_2P_3J (S. 53) beschrieben.
Im kubischen Kristallsystem kann ein asymmetrischer Datensatz nur erstellt werden, wenn die relativen Skalenfaktoren für alle Schichten bekannt sind. Äquivalente Reflexe, deren Intensitäten gemittelt werden müssen, können nämlich aufgrund der Symmetrie des reziproken Gitters in verschiedenen Schichten liegen. Bei niedersymmetrischen Kristallsystemen tritt dieses Problem nicht auf. Hier können die Skalenfaktoren für die einzelnen Schichten für den endgültigen Strukturvorschlag vom Least-Squares-Verfeinerungsprogramm mitberechnet werden.

Um dieses Problem zu umgehen, wurde eine vorläufige Strukturbestimmung mit orthorhombischer Symmetrie durchgeführt. Die Atomlagen ergaben sich kubische Raumgruppe durch Fortlassen der dreizähligen Achse:

x , y , z

1/2 + x, 1/2 - y, - z
- x, 1/2 + y, 1/2 - z
1/2 - x, - y, 1/2 + z

Eingesetzt wurden ausgehend von den Parametern von der Verbindung $Cd_4As_2Cl_3$ (Skrabs, 1968) folgende Parameter:

Atom	x	y	z
Cd11	.019	.255	.022
Cd12	.255	.022	.019
Cd13	.022	.019	.255
Cd2	.281	.281	.281
As1	.055	.055	.055
As2	.398	.398	.398
Cl11	.075	.233	.317
Cl12	.233	.317	.075
Cl13	.317	.075	.233

Die orthorhombische Verfeinerung führte zum R-Wert 0,099 mit folgenden Atomlagen:

Atom	x	y	z
Cd11	-0,00477	0,24216	0,03389
Cd12	0,24255	0,03401	-0,00395
Cd13	0,03416	-0,00371	0,24236
Cd2	0,28225	0,28220	0,28306
As1	0,05227	0,05332	0,05319
As2	0,39719	0,39565	0,39552
J11	0,06266	0,24386	0,31518
J12	0,24375	0,31388	0,06226
J13	0,31346	0,06257	0,24347

Die Skalenfaktoren waren 68,5; 62,8; 60,5; 60,1; 64,2; 64,2; 63,8 und 67,7.

Man erkennt an den Parametern, daß die Symmetrie der dreizähligen Achse erhalten bleibt, obwohl dieses im orthorhombischen System nicht erforderlich wäre.

Nun konnte unter Verwendung dieser ermittelten Skalenfaktoren ein asymmetrischer Datensatz mit kubischer Symmetrie erstellt werden.

Die Verfeinerung führte nach 8 Cyclen zu einem R-Wert von 0,094, der nicht weiter gesenkt werden konnte.

Es wurden für die einzelnen Atome folgende Parameter bestimmt (Tabelle 30).

Die Werte in Klammern bedeuten Standardabweichungen.

Tabelle 30

Atom	Zähligkeit	x	y	z	B
Cd(1)	24	-0,0046 (3)	0,2417 (4)	0,0342 (3)	2,74
Cd(2)	8	0,2823 (11)	0,2823 (11)	0,2823 (11)	2,58
As(1)	8	0,0531 (13)	0,0531 (13)	0,0531 (13)	1,64
As(2)	8	0,3965 (14)	0,3965 (14)	0,3965 (14)	1,64
J	24	0,0628 (2)	0,2434 (2)	0,3141 (2)	1,88

Diese Parameter ergeben sich folgende Abstände und Winkel (s. Tab. 31).

Die berechneten und die gemessenen Strukturfaktoren sind in Tab. 32 aufgeführt.

Tabelle 31

Abstände und Winkel der Verbindung $Cd_4As_2J_3$

Cd(1)—As(1)	2,595 Å
Cd(1)—As(2)	2,555 Å
Cd(1)—J	3,001 Å
Cd(1)—J′	3,38 Å
As(1)—Cd(1)—J	93,69°
As(1)—Cd(1)—As(2)	149,17°
As(2)—Cd(1)—J	116,26°
Cd(2)—As(2)	2,566 Å
Cd(2)—J	2,941 Å
J—Cd(2)—J	89,65°
J—Cd(2)—As(2)	125,51°
As(1)—Cd(1)	2,595 Å
As(1)—As(1)	2,385 Å
Cd(1)—As(1)—Cd(1)	109,7°
Cd(1)—As(1)—As(1)	109,24°
As(2)—Cd(1)	2,555 Å
As(2)—Cd(2)	2,566 Å
Cd(1)—As(2)—Cd(1)	119,77°
Cd(1)—As(2)—Cd(2)	92,74°
J—Cd(1)	3,001 Å
J—Cd(1)′	3,388 Å
J—Cd(2)	2,941 Å
Cd(1)—J—Cd(2)	114,04°
Cd(1)—J—Cd(1)′	106,76°
Cd(2)—J—Cd(1)′	103,44°

TABELLE 32

STRUKTURFAKTOREN VON CD4AS2J3

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
4	0	0	1128	1231	2	9	0	256	-265	15	3	1	115	-111
6	0	0	546	-499	4	9	0	102	-73	2	4	1	604	595
10	0	0	223	-198	6	9	0	162	-127	3	4	1	274	222
12	0	0	105	117	8	9	0	114	112	4	4	1	280	-261
14	0	0	203	-180	10	9	0	146	154	5	4	1	583	-591
16	0	0	260	245	12	9	0	95	76	7	4	1	302	292
4	1	0	493	-595	2	10	0	238	-200	8	4	1	201	184
8	1	0	185	-155	4	10	0	93	-70	9	4	1	282	-278
8	1	0	185	-155	4	10	0	93	-70	9	4	1	282	-278
10	1	0	222	209	6	10	0	198	-139	11	4	1	245	245
12	1	0	349	350	8	10	0	268	289	13	4	1	142	-129
14	1	0	100	85	12	10	0	70	-70	14	4	1	86	59
16	1	0	66	75	2	11	0	117	144	15	4	1	202	194
4	2	0	292	-272	4	11	0	361	385	2	5	1	270	-206
6	2	0	186	140	10	11	0	56	20	5	5	1	122	-108
8	2	0	192	-221	2	12	0	378	399	6	5	1	510	-500
10	2	0	151	-134	6	12	0	148	125	7	5	1	133	110
12	2	0	133	-172	8	12	0	67	-54	8	5	1	106	-120
14	2	0	410	-407	10	12	0	53	15	10	5	1	114	-93
16	2	0	56	-77	2	13	0	100	-79	11	5	1	133	135
2	3	0	516	460	4	13	0	230	234	2	6	1	311	-238
4	3	0	188	128	6	13	0	208	-179	3	6	1	148	96
6	3	0	145	-113	8	13	0	89	103	4	6	1	317	284
10	3	0	400	-391	2	14	0	76	-46	5	6	1	183	-176
12	3	0	235	186	4	14	0	115	-69	6	6	1	169	-149
14	3	0	140	-122	6	14	0	225	264	8	6	1	239	223
2	4	0	446	421	8	14	0	216	-199	11	6	1	124	71
4	4	0	868	875	2	15	0	98	104	13	6	1	110	111
8	4	0	71	-66	4	15	0	107	119	14	6	1	107	96
10	4	0	205	-227	6	15	0	190	201	2	7	1	195	-95
14	4	0	137	159	2	16	0	92	120	3	7	1	202	-165
4	5	0	761	-741	4	1	1	726	-647	6	7	1	120	-84
10	5	0	106	109	5	1	1	207	157	8	7	1	281	-291
12	5	0	388	358	6	1	1	238	-101	10	7	1	95	80
14	5	0	95	109	7	1	1	209	-111	12	7	1	275	-255
2	6	0	471	-366	8	1	1	121	-111	2	8	1	239	235
4	6	0	246	232	9	1	1	151	-150	3	8	1	159	147
6	6	0	230	-186	10	1	1	286	-286	5	8	1	277	-229
8	6	0	361	357	11	1	1	189	-177	6	8	1	131	84
10	6	0	350	-340	14	1	1	89	-56	9	8	1	175	-136
14	6	0	196	-204	3	2	1	346	-336	10	8	1	108	-123
4	7	0	88	68	6	2	1	373	-312	11	8	1	160	148
6	7	0	99	79	8	2	1	320	310	12	8	1	72	65
8	7	0	213	204	9	2	1	135	114	2	9	1	373	-379
10	7	0	293	-304	4	3	1	429	-411	4	9	1	168	126
14	7	0	168	-186	7	3	1	277	-254	5	9	1	183	165
2	8	0	736	877	8	3	1	320	-307	6	9	1	357	-339
6	8	0	148	123	9	3	1	111	78	7	9	1	196	181
10	8	0	123	118	10	3	1	138	-135	11	9	1	90	76
12	8	0	96	-75	11	3	1	195	-188	12	9	1	112	-98
14	8	0	190	193	13	3	1	98	69	2	10	1	209	-185

STRUKTURFAKTOREN CD4AS2J3 (FORTSETZUNG)

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
3	10	1	341	313	13	4	2	151	-137	3	14	2	215	-224
5	10	1	184	-186	4	5	2	444	420	4	14	2	267	-269
6	10	1	166	124	5	5	2	171	-170	4	3	3	360	375
7	10	1	307	257	6	5	2	277	-268	6	3	3	130	-123
8	10	1	110	-110	7	5	2	149	-152	8	3	3	229	236
9	10	1	141	-146	9	5	2	134	-108	12	3	3	155	159
10	10	1	179	137	12	5	2	124	-86	15	3	3	47	-49
11	10	1	129	97	3	6	2	152	-111	4	4	3	253	-249
12	10	1	96	-89	5	6	2	278	-281	5	4	3	399	-397
8	11	1	131	-142	6	6	2	349	-345	6	4	3	359	382
9	11	1	101	-90	7	6	2	161	154	7	4	3	188	178
3	12	1	153	-140	8	6	2	226	-218	8	4	3	249	-226
5	12	1	119	123	10	6	2	90	-115	9	4	3	243	-215
8	12	1	104	-113	12	6	2	94	93	10	4	3	427	464
4	13	1	98	-114	4	7	2	184	-177	11	4	3	119	114
6	13	1	127	-137	6	7	2	331	-319	12	4	3	79	-68
7	13	1	97	87	7	7	2	244	231	15	4	3	57	44
9	13	1	95	99	9	7	2	268	262	5	5	3	158	156
3	14	1	182	152	11	7	2	195	197	6	5	3	377	361
6	14	1	102	89	12	7	2	113	99	10	5	3	215	209
7	14	1	184	143	4	8	2	169	-182	12	5	3	77	71
2	15	1	142	124	5	8	2	324	325	13	5	3	89	84
4	15	1	93	-81	6	8	2	509	503	14	5	3	77	64
5	15	1	127	-124	10	8	2	452	474	5	6	3	187	-193
2	2	2	562	-486	11	8	2	165	-153	11	6	3	156	132
3	2	2	389	-385	12	8	2	93	89	12	6	3	162	180
4	2	2	171	-153	5	9	2	123	-117	14	6	3	111	-119
5	2	2	225	-223	6	9	2	158	131	15	6	3	108	92
6	2	2	756	-772	7	9	2	225	-196	4	7	3	142	120
7	2	2	402	-341	10	9	2	101	-90	5	7	3	128	-129
8	2	2	141	-172	11	9	2	89	-80	6	7	3	180	173
9	2	2	143	135	3	10	2	132	101	7	7	3	144	122
10	2	2	288	-265	4	10	2	287	-282	8	7	3	244	283
13	2	2	237	222	5	10	2	134	-139	10	7	3	141	-123
14	2	2	210	199	6	10	2	91	-91	12	7	3	191	201
4	3	2	210	-207	8	10	2	183	-168	14	7	3	113	-110
5	3	2	454	468	11	10	2	151	141	4	8	3	216	229
6	3	2	357	-342	3	11	2	107	88	5	8	3	214	-179
7	3	2	262	236	4	11	2	164	-167	7	8	3	146	155
8	3	2	244	-262	5	11	2	130	111	9	8	3	139	-98
9	3	2	243	229	7	11	2	142	143	13	8	3	93	-54
10	3	2	282	278	10	11	2	151	-142	14	8	3	93	105
14	3	2	168	152	3	12	2	157	170	6	9	3	475	482
4	4	2	186	152	5	12	2	76	81	8	9	3	158	166
5	4	2	222	216	6	12	2	196	157	9	9	3	113	128
6	4	2	184	195	8	12	2	125	123	13	9	3	53	64
7	4	2	155	145	10	12	2	235	215	4	10	3	261	-260
8	4	2	385	396	6	13	2	199	188	5	10	3	154	-154
11	4	2	162	-147	7	13	2	121	-122	7	10	3	103	88
12	4	2	264	265	9	13	2	139	-145	9	10	3	88	-81

STRUKTURFAKTOREN CD4AS2J3 (FORTSETZUNG)

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
11	10	3	179	145	9	8	4	223	253	7	9	5	146	156
5	11	3	133	-131	10	8	4	82	-83	11	9	5	138	143
6	11	3	159	171	13	8	4	125	143	12	9	5	120	-125
7	11	3	136	120	6	9	4	109	-83	6	10	5	104	89
8	11	3	143	174	9	9	4	106	111	7	10	5	111	77
11	11	3	100	91	5	10	4	127	119	8	10	5	221	-252
4	12	3	153	132	7	10	4	169	157	10	10	5	80	60
6	12	3	287	-275	9	10	4	104	-110	7	11	5	139	-135
8	12	3	235	254	10	10	4	130	-130	8	11	5	115	-125
10	12	3	100	-69	12	10	4	119	-126	9	12	5	113	-103
4	13	3	168	177	5	11	4	112	100	7	13	5	110	132
4	14	3	128	-124	7	11	4	120	-118	6	6	6	116	122
6	14	3	101	-78	9	11	4	65	-93	9	6	6	84	-119
4	15	3	125	128	10	11	4	82	78	10	6	6	231	241
4	4	4	403	418	6	12	4	169	166	11	6	6	92	92
5	4	4	244	-230	6	13	4	73	-34	14	6	6	60	-53
8	4	4	195	218	8	13	4	99	120	7	7	6	236	273
9	4	4	167	184	5	14	4	129	136	9	7	6	162	156
11	4	4	127	113	5	5	5	135	144	11	7	6	112	132
13	4	4	152	176	6	5	5	172	-200	12	7	6	103	-94
14	4	4	105	-80	7	5	5	142	141	8	8	6	146	-167
6	5	4	157	164	8	5	5	104	-106	11	8	6	186	-173
9	5	4	291	281	9	5	5	130	-118	12	8	6	110	120
10	5	4	86	-89	12	5	5	139	-139	7	9	6	214	-210
12	5	4	210	189	14	5	5	61	46	9	9	6	92	-95
14	5	4	81	-56	6	6	5	244	-283	11	9	6	173	-147
5	6	4	170	157	7	6	5	294	288	12	9	6	166	174
6	6	4	260	-265	8	6	5	258	274	7	10	6	114	119
7	6	4	261	276	13	6	5	98	-95	8	10	6	155	-156
8	6	4	114	97	6	7	5	145	-134	10	10	6	119	111
9	6	4	128	-148	7	7	5	166	-189	7	11	6	157	162
10	6	4	175	-168	8	7	5	153	-152	8	11	6	101	77
13	6	4	237	-261	11	7	5	75	-88	8	12	6	99	-120
14	6	4	94	-106	12	7	5	198	-188	7	13	6	190	-180
6	7	4	105	-101	7	8	5	174	182	7	7	7	111	114
11	7	4	124	147	8	8	5	116	128	8	7	7	114	153
12	7	4	168	166	11	8	5	102	91	9	7	7	95	-112
5	8	4	184	182	12	8	5	58	76	10	7	7	84	-82
7	8	4	198	-164	13	8	5	132	-124	10	8	7	80	90
8	8	4	172	201	6	9	5	157	-170					

Räumliche Anordnung der Verbindung $Cd_4As_2J_3$

Alle Atome - bis auf das Jod - sind im $Cd_4As_2J_3$ nahezu tetraedrisch von anderen Atomen umgeben. Das Arsen (2) ist tetraedrisch von vier Cadmium mit den Abständen 3 x 2,555 und 2,566 Å umgeben (Abb. 7). Der kovalente Abstand nach Pauling beträgt 2,66 Å. Das Arsen (1) ist mit drei Cadmium und ein Arsen umgeben.

Das Cadmium der 24-zähligen Punktlage ist annähernd tetraedrisch von je zwei Arsen- und Jodatomen umgeben, das der achtzähligen Punktlagen von einem Arsen und drei Jodatom. Es tritt somit eine dreidimensionale Verknüpfung aller Atome auf, die stark an die Verknüpfung in Silikaten erinnert.

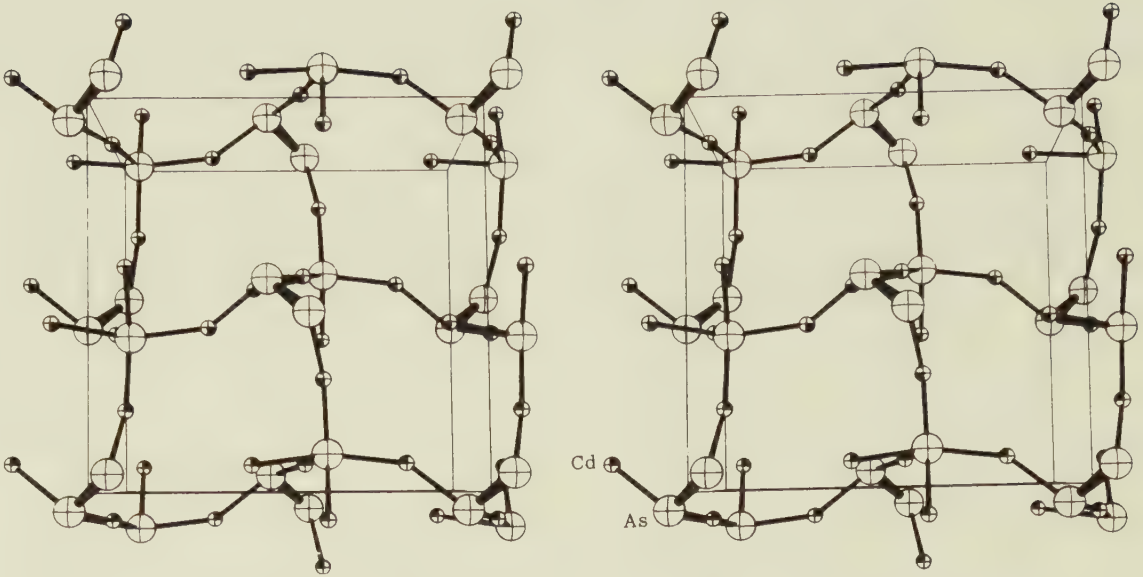


Abb. 7 : $Cd_4As_2J_3$ Tetraedrische Anordnung der Arsen mit Cadmiumatomen.

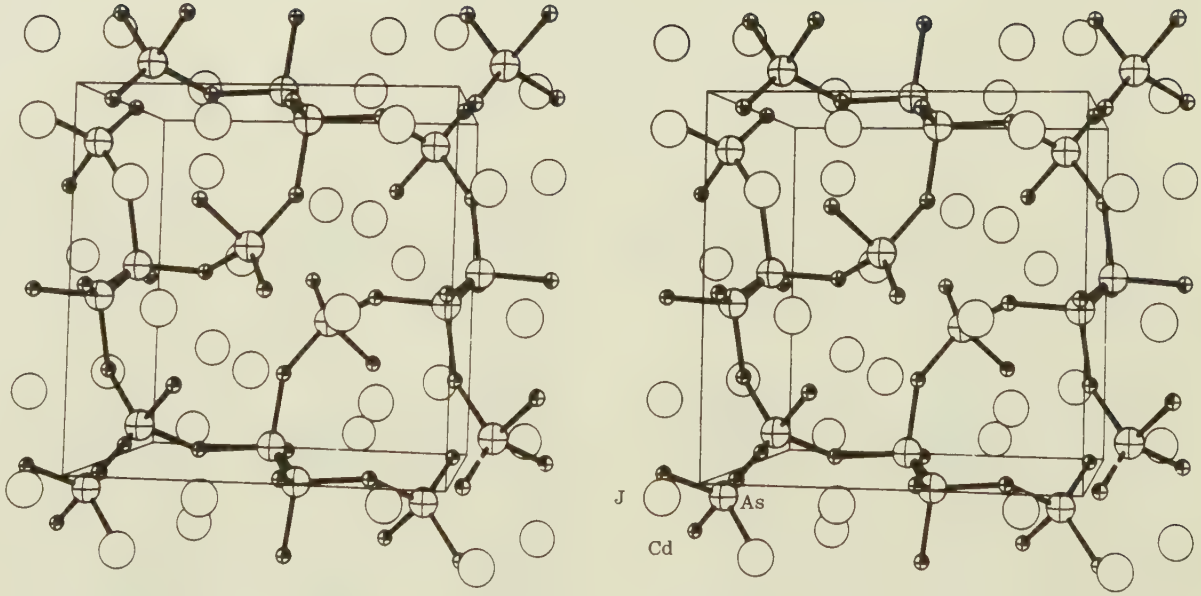


Abb. 8 : Die Struktur der Verbindung $Cd_4As_2J_3$

5. Zusammenfassung

1. Die Verbindungen $Cd_2(P,As)_3X$; (X = Br, J) entstehen, wenn man Phosphor bzw. Arsen, Cadmium, Cadmiumbromid bzw. Cadmiumjodid 4 Tage lang auf 420°-500°C erhitzt. Es entstehen farbige, große säulenförmige Kristalle, die bei Zimmertemperatur gegenüber Wasser, Laugen und nicht oxydierenden Säuren beständig sind. Sie zeigen allgemeine Analogie zu den entsprechenden Quecksilber-Verbindungen.

   Auch die Mischphasen $Cd_2(P_{0.5},As_{0.5})_3Br$ und $Cd_2(P_{0.5},As_{0.5})_3J$ ließen sich darstellen (420-500°C, 3 Tage, schwarze Säulen).

   Aus Präzessions-Aufnahme, Guinier-Aufnahme und Pulverdiffraktogrammen wurden monoklinen Elementarzellen bestimmt.

Cd_2P_3Br	a = 8,08 Å ;	b = 9,08 Å ;	c = 7,53 Å ;	ß = 100,3°
Cd_2As_3Br	a = 8,28 Å ;	b = 9,42 Å ;	c = 7,99 Å ;	ß = 101,4°
$Cd_2(P_{0.5},As_{0.5})_3Br$	a = 8,17 Å ;	b = 9,21 Å ;	c = 7,73 Å ;	ß = 100,8°
Cd_2P_3J	a = 8,26 Å ;	b = 9,30 Å ;	c = 7,51 Å ;	ß = 99,5°
Cd_2As_3J	a = 8,44 Å ;	b = 9,60 Å ;	c = 7,97 Å ;	ß = 100,7°
$Cd_2(P_{0.5},As_{0.5})_3J$	a = 8,40 Å ;	b = 9,52 Å ;	c = 7,80 Å ;	ß = 100,3°

   Die Verbindungen sind Halbleiter mit Bandabständen von 1,30 bis 1,50 e.V.

2. Für die Verbindungen Cd_2P_3J und Cd_2As_3J wurde die Struktur bestimmt. In Analogie zu Hg_2P_3Cl wurden Phosphor bzw. Arsenketten gefunden, die durch Cadmium überbrückt sind. Ebenfalls sind innerhalb der Kette die Phosphor bzw. Arsenatome durch Cadmium gebunden. Ferner drei-und vierbindinge Phosphor bzw. Arsenatome wurden festgestellt. Die isolierten Jod besetzen Lücken zwischen den Ketten.

3. Das analoge Darstellungsverfahren führte durch Umsetzungen von Cadmiumjodid bzw. Cadmiumbromid, Cadmium, Phosphor (bzw. Arsen und Antimon) zwischen 500-540°C zu guten Einkristallen der Verbindungen $Cd_4P_2J_3$,

$Cd_4As_2J_3$ und $Cd_4Sb_2Br_3$. Die Kristalle sind durch Würfel- und Oktaeder-Flächen begrenzt. Für die Verbindung $Cd_4Sb_2Br_3$ wurde folgende monokline Elementarzelle gefunden:

$a = 8,77$ Å ; $b = 9,92$ Å ; $c = 8,24$ Å ; $\beta = 120,2^{\circ}$

4. Für die kubische Verbindung $Cd_4As_2J_3$ wurde die Struktur bestimmt. In Analogie zu $Cd_4As_2Cl_3$ sind alle Atome bis auf das Jod tetraedrisch von anderen Atomen umgeben. Das Jod hat nur drei Cadmiumatome als nächste Nachbarn. Die Cadmiumatome sind jeweils von drei Jod und einem Arsenatom oder von zwei Jod- und zwei Arsenatomen umgeben. Das As(2) ist tetraedrisch von vier Cadmium und As(1) mit drei Cadmium und 1 Arsen umgeben. Es tritt eine dreidimensionale Verknüpfung aller Atome auf.

6. Literatur

ATEN, A.H.W.	1910	Z. physik. Chem., Abt. A-73, 593
BUERGER, M.J.	1964	The Precession Method in X-Ray crystallography, John Wiley & Sons, New York
CHALED, M.K.	1975	Dissertation, Bonn
DONOHUE, P.C.	1972	Journal of solid state Chemistry 5, 71-74
DONOHUE, P.C.	1973	Journal of solid state Chemistry 6, 587-589
GRÖNKE, M.	1967	Staatsexamensarbeit, Kiel
GOTTA, H.	1964	Dissertation, Kiel
HEVESY, G., E. LÖWENSTEIN	1930	Z. anorg. allg. Chem. 187, 266
HUNDT, R.	1974	Dissertation, Bonn
JANDER, G., E. BLASIUS	1965	Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, S. Hirzel Verlag, Stuttgart.
MERCK, E.	1961	Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex, Darmstadt.
NATHAN, U.	1971	Staatsexamensarbeit, Bonn
PUFF, H., H.GOTTA	1964	Naturwissenschaften 51, 535
PUFF, H., H.GOTTA	1964	Z. anorg. allg. Chem. 333, 280-290
PUFF, H., H.GOTTA	1965	Z. anorg. allg. Chem. 337, 157
PUFF, H., H.GOTTA	1965	Z. anorg. allg. Chem. 341, 217
PUFF, H., H.GOTTA	1965	Z. anorg. allg. Chem. 341, 324-332
PUFF, H., H.GOTTA	1965	Naturwissenschaften 52, 494
PUFF, H., H.GOTTA	1966	Z. anorg. allg. Chem. 343, 225
PUFF, H., J.BERG	1966	Z. anorg. allg. Chem. 343, 259-267
PUFF, H., P.BLUNCK	1967	Z. anorg. allg. Chem. 349, 39-44
PUFF, H., R.SIEVERS., G.ELSNER	1975	Z. anorg. allg. Chem. 413, 37-44

SKRABS, R.	1968	Dissertation, Kiel
SKRABS, R.	1962	Diplomarbeit, Kiel
SUCHOW, L., N.R.STEMPLE	1963	J.Electrochemical Society 110(7), 766-9
SIEVERS, R.	1972, 1973	Programmsystem für die Röntgenkristallographie, Benutzerhandbuch (Version vom 13.4.1973)
STEWARD, J.M.	1967	Technical Report, Computer Science Center, University of Maryland, U.S.A.
X-Ray Crystallography	1969	International Tables, Birmingham

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregungen und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Puff ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. H. Puff für die Förderung meines Studiums und die stete Unterstützung, die er mir bei der Ausführung der Arbeit gewährte, wie auch Herrn Dr. R. Sievers für die Einführung in die Arbeitsmethoden und sein Interesse, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Herrn Dr. R. Hundt danke ich für die Hilfe bei einigen programmtechnischen Problemen.

Dem Deutschen Akademischen Austauschdienst wird für ein Stipendium und für die finanzielle Unterstützung beim Drucken dieser Arbeit gedankt.

L e b e n s l a u f

Name :	Syed Ishtiaq Ali
Geburtsdatum :	1. Juli 1945
Geburtsort :	Manpuri (U. P) Indien
Staatsangehörigkeit :	Pakistan
Eltern : Vater:	Syed Wajid Ali
Beruf des Vaters:	Beamter
Mutter :	Aquila Khatoon

Ausbildungsgang :

1958	Secondry School Leaving Examination, Karachi, Pakistan
1961	Intermediate Science Examination, Karachi
1964	B.Sc. (Hons.) Chemistry, Universität Karachi
1965	M.Sc. Chemistry, Universität Karachi
1965-66	Wissenschaftlicher Mitarbeiter in Pakistan Council of Scientific and Industrial Research
1966-68	Assistent in Department of Chemistry, Universität Karachi
1972	Diplom-Chemiker-Haupt-Prüfung, Universität Bonn
Anfang 1973	Beginn der Promotion

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren Appel, Beckey, Bergerhoff, v.Errichsen, Goerdeler, Korte, Snatzke, Schmitz-Du-Mont und Tschesche.

Bonn, im Juli 1976